

E. BERAL
M. ZAPAN

CHIMIE
ANORGANICA

**CHIMIE
ANORGANICĂ**

**EDITH BERAL
MIHAI ZAPAN**

CHIME ANOIGANICĂ

Ediția a treia

Revăzută și completă



**Editura tehnică
București — 1963**

Cartea cuprinde cunoștințele fundamentale de chimie anorganică necesare înțelegerii și însușirii materialului din lucrările de tehnologie chimică de către tehnicienii din producție.

În primele capitole se tratează probleme de chimie generală ca : materia și proprietățile ei, legile de conservare ale chimiei, teoria atomică și moleculară, legile gazelor, noțiuni de stoechiometrie și de termochimie, structura atomului și nucleului atomic, clasificarea elementelor, legăturile chimice, noțiuni de cinetică, echilibrii, disociația electrolitică etc.

Descrierea elementelor și a compușilor este orientată după dezvoltarea actuală a chimiei anorganice și a tehnologiei chimice. Sînt menționate cele mai importante procese industriale, în special metodele de preparare care au aplicație noi în țară. În mod deosebit se insistă asupra capitolelor de importanță tehnico-economică în lumina documentelor de partid și de guvern cum sînt : industria acidului sulfuric și a îngrășămintelor, industria azotului, industria clorurosodiceilor, industria siderurgică, a metalelor neferoase și rare etc.

Cartea se adresează atât cadrelor tehnice din industriile chimice cum și tuturor celor care doresc să-și însușească cunoștințe moderne de chimie generală și anorganică.

PREFAȚA

Țara noastră dispune de bogate resurse de materii prime folositoare industriei chimice moderne. Rezervele imense de sare formează baza dezvoltării producției de produse clorosodice; zăcămintele de minereuri sulfuroase și de pirită asigură necesarul de materii prime pentru dezvoltarea industriei de acid sulfuric și a derivaților lui. Bogatele zăcămintele de bauxită formează baza de materii prime pentru fabricarea aluminiului și a abrazivelor. Țițeiul și gazul metan formează nu numai o sursă de energie, ci și un izvor de materii prime pentru industria chimică organică; totodată metanul este o valoroasă bază de materie primă pentru industria anorganică, făcând posibilă, printre altele, dezvoltarea producției de amoniac de sinteză, acid azotic și îngrășăminte cu azot. Un număr mare de diferite roci și minereuri indigene completează materiile prime pentru industria anorganică: baritine, blendă, galene, cromite, piroluzite, calcopirite, serpentine etc.

Aceste resurse naturale atât de bogate ale țării noastre sînt astăzi valorificate în marile combinate — adevărate cetăți ale chimiei — răspîndite pe tot teritoriul țării, unde se fabrică o varietate de produse începînd cu îngrășăminte chimice pentru agricultură, produse clorosodice, produse chimice industriale, produse petrochimice, care au permis în continuare dezvoltarea unor importante producții de materiale plastice și fibre sintetice, cauciuc, coloranți, medicamente, antidăunători, detergenți și altele.

Dezvoltarea cu precădere a industriei chimice în procesul de industrializare socialistă a țării noastre ridică numeroase probleme. Una din asemenea probleme importante este sarcina care stă în fața tuturor muncitorilor, inginerilor și oamenilor de știință, de a dezvolta o activitate susținută și sistematică pentru obținerea de produse chimice de calitate superioară, la nivelul celor mai bune produse de pe piața mondială.

Pentru aceasta, o condiție necesară este desigur, pe lîngă crearea unei baze materiale corespunzătoare, selecționarea și pregătirea cadrelor necesare, fără de care baza materială nu poate fi folosită la justa valoare.

Ca să răspundă acestor sarcini actuale, numeroasele cadre tehnice, a căror activitate se desfășoară în diferite sectoare industriale, trebuie să-și însușească mereu noi cunoștințe ca să corespundă cerințelor tehnico-științifice

crescînde ale locului lor de muncă. O contribuție la stimularea dorinței de lărgire a orizontului de cunoștințe tehnico-științifice moderne o reprezintă cărțile și revistele de specialitate contemporane.

Este bine știut că în domeniul vast al chimiei, — care se îmbogățește mereu ca urmare a descoperirilor și preparărilor de noi substanțe, — chimia anorganică a înregistrat în ultimii ani o importantă renaștere. Cercetările fundamentale și aplicative în chimia anorganică sînt înfloritoare și apariția publicațiilor respective este într-o creștere exponențială.

Conținutul acestei lucrări aduce o privire de ansamblu asupra chimiei anorganice. Ea cuprinde chimia elementelor și a compușilor lor, incluzînd interpretări în lumina teoriei valenței și a chimiei structurale moderne.

Pentru înțelegerea interpretărilor teoretice din capitolele de chimie descriptivă, în primele capitole ale lucrării sînt tratate în mod succint, cea mai mare parte din problemele fundamentale de chimie generală.

Fată de ediția precedentă s-a insistat mai mult asupra explicării structurii atomului și a legăturilor chimice prin mecanica ondulatorie, s-au introdus în plus noțiuni de „termodinamică“ și de „cinetică chimică“ și s-au restructurat majoritatea capitolelor, ca de exemplu „noțiuni de electrochimie“, „fenomene de suprafață“, „combinații complexe“.

Sistematizarea capitolelor de chimie anorganică propriu-zisă s-a făcut după structura învelișului electronic al atomilor, respectiv după completarea învelișurilor cu electroni distinctivi, în concordanță cu mecanica cuantică. De aceea, după descrierea elementelor din subgrupele principale, s-a trecut la prezentarea metalelor de tranziție, prezentare care a început printr-o caracterizare generală, din punct de vedere structural, a acestor elemente. Mergînd pe linia adoptată, după elementele din subgrupele secundare s-au descris „lantanidele“ și „actinidele“. De aceea, spre deosebire de ediția precedentă, elementele toriu, protactiniu și uraniu sînt considerate ca făcînd parte din seria actinidelor.

Pentru a da o privire de ansamblu asupra variațiilor proprietăților caracteristice ale elementelor dintr-o subgrupă, fiecare capitol de chimie anorganică descriptivă începe cu o prezentare generală a acestor caracteristici.

Întotdeauna s-a căutat să se prezinte descrierea substanțelor și sub aspectul tehnologic, insistîndu-se asupra metodelor de producție folosite la noi în țară, cum și asupra importanței tehnico-economice naționale ale produselor respective, ca de exemplu a acidului sulfuric, a produselor clorosodice, a derivaților azotului, a siderurgiei, a metalelor neferoase.

Cu tot volumul restrîns al cărții, s-a dat atenție și descrierii acelor elemente în trecut mai puțin cercetate, dar care astăzi au dobîndit însemnătate tehnico-științifică, ca de exemplu borul, titanul, vanadiul, zirconiu, uraniu.

La prezentarea compușilor chimici s-a căutat să se respecte nomenclatura internațională, limitînd pe cît posibil terminologia mai veche care se mai folosește încă uneori.

Cartea se adresează cadrelor tehnice din producție ca însușirea materialului descris să contribuie la o mai bună înțelegere a proceselor de tehnologie chimică din locurile lor de activitate.

De asemenea poate folosi ca tratat de consultare și orientare candidaților la admitere în învățământul superior, studenților de la facultățile cu caracter nechimic, profesorilor de la școlile de specialitate etc., cum și acelor care doresc să-și actualizeze cunoștințele de chimie generală și anorganică modernă.

AUTORII



CUPRINS

Introducere	13	16. Soluții.	218
1. Noțiuni fundamentale	15	Solubilitatea	224
2. Legile fundamentale ale chimiei. . .	22	Solubilitatea substanțelor solide. . .	225
3. Atomi și molecule	29	Solubilitatea substanțelor lichide . . .	228
4. Legile gazelor	44	Solubilitatea substanțelor gazoase . . .	230
Gaze perfecte (ideale)	44	Presiunea de vapori a soluțiilor. . .	233
Gaze reale	57	Osmoza și presiunea osmotică . . .	241
5. Calcule stoechiometrice	59	17. Noțiuni de electrochimie.	247
6. Structura atomului	63	Disociația electrolitică	247
Dovezi că atomul este un sistem	63	Conductibilitatea electrolitelor. . .	264
complex.	63	Forțe electromotoare.	274
Structura atomului	66	18. Clasificarea combinațiilor anorganice .	285
7. Structura nucleului atomic	90	Oxizi	285
Radioactivitatea naturală	90	Acizi	287
Chimia nucleară	101	Baze	293
Radioactivitatea artificială	110	Săruri	300
Fiziunea și fuziunea nucleară. . . .	115	19. Fenomene de suprafață.	312
8. Sistemul periodic al elementelor. . .	124	Tensiunea superficială	312
9. Legăturile chimice	141	Adsorbția	314
10. Noțiuni de termodinamică chimică. .	159	20. Starea coloidală.	319
Generalități	159	21. Hidrogenul.	332
Termochimie	162	Combinațiile hidrogenului.	340
11. Starea solidă.	171	Apa	340
12. Echilibrul chimic.	184	22. Grupa a VIII-a principală a siste-	mului periodic
13. Noțiuni de cinetică chimică	191		349
14. Oxidarea și reducerea	205	23. Grupa a VII-a principală a siste-	mului periodic
15. Regula fazelor	214		354
		Caracterizarea grupei	354
		Fluorul	359
		Acidul fluorhidric	360
		Clorul	361
		Combinațiile clorului	365

Combinatiile clorului cu hidrogenul	365	Oxoacizii fosforului	460
Acidul clorhidric	365	Acidul fosforos	461
Combinatiile clorului cu oxigenul	370	Acidul fosforic	461
Bromul	372	Importanța fosforului în natură	464
Acidul bromhidric	374	Arsenul	466
Iodul	375	Combinatiile arsenului	467
Acidul iodhidric	377	Combinatiile arsenului cu hidro-	
		genul	467
24. Grupa a VI-a principală a sistemului		Combinatiile arsenului cu oxigenul	468
periodic	379	Antimoniul	470
Caracterizarea grupei	379	Combinatiile antimonului	471
Oxigenul	381	Combinatiile antimonului cu hi-	
Ozonul	386	drogenul	471
Combinatiile oxigenului	388	Combinatiile antimonului cu	
Apa oxigenată	389	oxigenul	472
Sulf	392	Bismutul	473
Combinatiile sulfului	397	Combinatiile bismutului	474
Combinatiile sulfului cu hidrogenul	397		
Hidrogenul sulfurat	397	26. Combinatii complexe	475
Combinatiile sulfului cu oxigenul	401		
Oxizii sulfului	401	27. Grupa a IV-a principală a sistemului	
Bioxidul de sulf	401	periodic	487
Trioxidul de sulf	405	Caracterizarea grupei	487
Oxoacizii sulfului	407	Carbonul	489
Acidul sulfuros	407	Combinatiile carbonului	497
Acidul sulfuric	409	Combinatiile carbonului cu oxi-	
Acidul tiosulfuric	416	genul	497
Seleniul	418	Oxizii carbonului	497
Telurul	419	Oxidul de carbon	498
Poloniul	420	Bioxidul de carbon	503
		Oxoacizii carbonului	505
25. Grupa a V-a principală a sistemului		Acidul carbonic	505
periodic	421	Combinatiile carbonului cu sulf,	
Caracterizarea grupei	421	azotul și cu metale	507
Azotul	424	Sulfura de carbon	507
Combinatiile azotului	428	Combinatii cianice	508
Combinatiile azotului cu hidro-		Carburi	510
genul	428	Siliciul	512
Amoniacul	428	Combinatiile siliciului	514
Sărurile de amoniu	434	Combinatiile siliciului cu hidro-	
Alte combinatii ale azotului		genul	514
cu hidrogenul	437	Combinatiile siliciului cu oxigenul	515
Combinatiile azotului cu oxigenul	438	Bioxidul de siliciu	515
Oxizii azotului	438	Silicații	518
Oxoacizii azotului	443	Combinatiile siliciului cu halogenii	529
Acidul azotos	443	Germaniul	529
Acidul azotic	445	Staniul	530
Importanța azotului în natură	450	Combinatiile staniului	533
Fosforul	453	Combinatiile staniului cu oxi-	
Combinatiile fosforului	457	genul	533
Combinatiile fosforului cu hidro-		Sărurile de staniu	534
genul	457	Plumbul	535
Combinatiile fosforului cu halo-		Combinatiile plumbului	539
genii	458	Combinatiile plumbului cu oxi-	
Combinatiile fosforului cu oxigenul	459	genul	540
Oxizii fosforului	459	Sărurile de plumb	541

28. Noțiuni generale despre metale.	543	32. Elementele din subgrupele secundare ale sistemului periodic (elementele de tranziție)	633
Metale	543	33. Grupa a III-a secundară a sistemului periodic	638
Structura metalelor	543	Caracterizarea grupei	638
Proprietățile metalelor	548	34. Grupa a IV-a secundară a sistemului periodic	641
Obținerea metalelor	554	Caracterizarea grupei	641
Aliaje	559	Titanul	642
Coroziunea	568	Combinățiile titanului	644
29. Grupa a III-a principală a sistemului periodic	575	Zirconiu	645
Caracterizarea grupei	575	Combinățiile zirconului	646
Borul	577	Hafniu	646
Combinățiile borului	578	35. Grupa a V-a secundară a sistemului periodic	648
Combinățiile borului cu hidrogenul	579	Caracterizarea grupei	648
Combinățiile borului cu halogenii	580	Vanadiu	649
Combinățiile borului cu oxigenul	581	Combinățiile vanadiului	650
Aluminiu	583	Niobiu și tantal	651
Combinățiile aluminiului	587	36. Grupa a VI-a secundară a sistemului periodic	653
Combinățiile aluminiului cu oxigenul	587	Caracterizarea grupei	653
Sărurile aluminiului	589	Crom	655
Galiu, indiu și taliu	591	Combinățiile cromului	656
30. Grupa a II-a principală a sistemului periodic	593	Combinățiile cromului cu oxigenul	656
Caracterizarea grupei	593	Oxizii cromului	656
Beriliu	595	Alte combinații ale cromului	658
Magneziu	597	Combinățiile cromului (II)	658
Combinățiile magneziului	599	Combinățiile cromului (III)	658
Combinățiile magneziului cu oxigenul	599	Combinățiile cromului (VI)	660
Sărurile magneziului	600	Molibden	661
Calcium	602	Combinățiile molibdenului	662
Combinățiile calciului	604	Wolfram	663
Combinățiile calciului cu oxigenul	604	Combinățiile wolframului	664
Sărurile calciului	606	37. Grupa a VII-a secundară a sistemului periodic	665
Stronțiu	610	Caracterizarea grupei	665
Bariu	611	Mangan	666
Radiu	613	Combinățiile manganului	667
31. Grupa I principală a sistemului periodic	614	Combinățiile manganului cu oxigenul	668
Caracterizarea grupei	614	Alte combinații ale manganului	670
Litiu	617	Combinățiile manganului (II)	670
Sodiu	618	Combinățiile manganului (III)	670
Combinățiile sodiului	620	Combinățiile manganului (VI)	671
Combinățiile sodiului cu oxigenul	620	Combinățiile manganului (VII)	671
Sărurile sodiului	623	Tehnețiu și reniu	673
Potasiu	627		
Combinățiile potasiului	628		
Sărurile potasiului	628		
Rubidiu și cesiu	631		
Franciu	632		

38. Grupa a VIII-a secundară a sistemului

periodic	674
Caracterizarea grupei	674
Metalele din grupa fierului	676
Fierul	676
Combinățiile fierului	690
Combinățiile fierului cu oxigenul	690
Combinățiile fierului cu sulf	691
Sărurile fierului	692
Sărurile fierului (II)	692
Sărurile fierului (III)	693
Cobaltul	695
Combinățiile cobaltului	696
Combinățiile cobaltului cu oxigenul	696
Sărurile cobaltului	696
Sărurile cobaltului (II)	696
Sărurile cobaltului (III)	697
Nichelul	698
Combinățiile nichelului	700
Metalele din grupa platinei	701
Ruteniul și osmiul	702
Rodiul și iridiul	702
Paladiul și platina	703

39. Grupa I secundară a sistemului periodic

	706
Caracterizarea grupei	706
Cuprul	708
Combinățiile cuprului	713
Combinățiile cuprului cu oxigenul	713
Sărurile cuprului	715
Sărurile cuprului (I)	715
Sărurile cuprului (II)	716
Argintul	718
Combinățiile argintului	721

Aurul	723
Combinățiile aurului	725

40. Grupa a II-a secundară a sistemului periodic

	727
Caracterizarea grupei	727
Zincul	729
Combinățiile zincului	733
Combinățiile zincului cu oxigenul	733
Sărurile zincului	734
Cadmiul	736
Combinățiile cadmiului	737
Mercurul	738
Combinățiile mercurului	740
Combinățiile mercurului cu oxigenul	741
Sărurile de mercur	741
Sărurile de mercur (I)	741
Sărurile de mercur (II)	742

41. Lantanide**42. Actinide**

	744
Toriul	753
Combinățiile toriului	754
Protactiniul	755
Uraniul	756
Combinățiile uraniului	757
Elementele transuranice	758
Neptuniul, plutoniul și americiul	758
Elementele transamericene	759

Bibliografie**Index alfabetic**

INTRODUCERE

Chimia este o știință fundamentală a naturii. Ea studiază starea naturală și obținerea, compoziția și structura, proprietățile și transformările substanțelor, cum și fenomenele, cauzele și legile acestor transformări. Deducerea legilor matematice pentru explicarea cantitativă a faptelor experimentale observate formează domeniul *chimiei teoretice*. Studiul proprietăților fizice ale substanțelor și al relațiilor între energie și transformările chimice formează obiectul *chimiei fizice*.

După natura substanțelor pe care le studiază, chimia cuprinde două mari domenii : *chimia organică* și *chimia anorganică*.

Chimia organică se ocupă exclusiv cu studiul compușilor carbonului, mai exact cu studiul hidrocarburilor și al derivatelor lor, pe cînd *chimia anorganică* se ocupă cu studiul substanțelor care nu conțin carbon, cu excepția unor anumiți compuși simpli ai carbonului, cum sînt oxizii de carbon, carbonații și carburile metalice etc.

Ramura chimiei care se ocupă cu prepararea sau producerea de substanțe relativ complexe din substanțe mai simple formează *chimia de sinteză* ; cu identificarea și determinarea cantitativă a substanțelor se ocupă *chimia analitică*.

Ca ramuri speciale desprinse din domeniul vast al chimiei trebuie menționate : *electrochimia*, care studiază reacțiile chimice induse de electricitate sau care sînt însoțite de fenomene electrice ; *radiochimia*, care studiază comportarea chimică și proprietățile substanțelor radioactive ; *chimia nucleară*, care cercetează transformările nucleelor atomice, procesele care au loc, cum și proprietățile atomilor obținuți pe cale artificială ; *fotochimia*, care studiază procesele chimice ce se produc sub influența luminii.

Operațiile, procedeele și instalațiile folosite în tehnică pentru obținerea pe cale chimică a substanțelor în cantități mari, cum și proprietățile, metodele de cercetare și posibilitățile de aplicare ale acestor substanțe sînt tratate de *chimia industrială* (*chimia tehnologică*).

Cercetarea mecanismelor chimice în organisme vii sînt studiate de *chimia biologică* (sau *fiziologică*), numită și *biochimie*.

Ramura chimiei care aplică metodele și principiile chimice la probleme de cultură agricolă incluzînd procesele de creștere a plantelor și combaterea dăunătorilor formează *chimia agricolă* sau *agrochimia*.

Compoziția chimică a globului pământului este studiată de *geochimie*.

Importanța chimiei. Astăzi, importanța chimiei este imensă. Chimia este știința care poate să dea materiile pe care natura nu ni le pune direct la dispoziție. Ea transformă bazele producției industriale, deschide izvoare noi pentru materii prime ieftine, produce substanțe valoroase din materii prime mult răspândite.

În epoca actuală, când cerințe din ce în ce mai ridicate se pun oamenilor ca stăpînitori ai tehnicii, chimia are tot mai mult sarcina fundamentală să creeze substanțe care să satisfacă cerințele tehnicii moderne.

Nu există ramură a economiei naționale în care să nu se folosească realizările chimiei. Astfel, întrebuințarea acizilor, cunoscută de multă vreme pentru hidrometalurgie, a contribuit la dezvoltarea prelucrării metalelor; folosirea explozivilor la lucrările miniere a contribuit la creșterea productivității muncii în extracția minereurilor; elaborarea fontei și a oțelurilor, ca și obținerea aluminiului și a altor metale neferoase, se bazează pe procese chimice. Unul dintre marii consumatori de produse chimice este industria constructoare de mașini, care folosește cantități mari de acizi, substanțe alcaline, săruri anorganice, materiale plastice, cauciucuri sintetice, lacuri și vopsele etc.

Deosebită importanță prezintă chimia pentru dezvoltarea agriculturii; este bine cunoscut rolul însemnat pe care îl au îngrășămintele chimice la sporirea producției agricole, ca și al insecto-fungicidelor la combaterea dăunătorilor.

În industria petrolieră se folosesc în prezent mari cantități de produse chimice; cu acid sulfuric și cu sodă caustică se poate rafina petrolul, după cum gazele de la cracarea petrolului și unele produse petroliere sînt folosite drept materii prime pentru industria petrochimică.

Importanța proceselor chimice a crescut foarte mult când s-au descoperit noi căi de obținere prin sinteză a unor compuși cu proprietăți deosebite. Astfel materialele plastice, firele, fibrele și cauciucurile sintetice au ajuns în scurt timp de neînlocuit la fabricarea diferitelor tipuri de produse în industria grea, în construcții, în industria bunurilor de larg consum. Propulsarea rachetelor, a sateliților artificiali și a navelor cosmice necesită carburanți speciali, produse chimice valoroase, care să imprime rachetelor viteze considerabile. Prepararea acestor produse chimice este posibilă numai în țările cu un înalt nivel tehnic industrial.

De aceea, chimia se distinge ca un factor de dezvoltare a economiei naționale.

NOȚIUNI FUNDAMENTALE

Materia și proprietățile ei. Lumea întreagă este formată din materie. Materia este o realitate obiectivă, care acționează asupra simțurilor noastre; ea există în afara și independent de conștiința noastră.

Materia, ca realitate obiectivă, există în forme diferite din punct de vedere calitativ. Întreaga natură anorganică care ne înconjoară, — începînd cu stelele și terminînd cu atomul, electronul și cu celelalte particule elementare, — și natura organică cu formele ei de viață diferite din punct de vedere calitativ, — începînd cu substanțele vii aceluare și terminînd cu organismele complexe, — toate acestea sînt diferite forme de existență a materiei.

Materia este în veșnică mișcare; nu există materie lipsită de mișcare, după cum nu există nici mișcare nematerială care să nu fie legată de o formă sau de alta a materiei. Mișcarea este forma de existență a materiei; multiplele fenomene din univers nu sînt altceva decît diferitele aspecte ale materiei în mișcare.

• Mișcarea se manifestă sub forme diferite din punct de vedere calitativ: mișcare mecanică, fizică, chimică, biologică, socială. Simpla deplasare a unui corp în spațiu reprezintă forma mecanică a mișcării. Mai complexă decît deplasarea mecanică a corpurilor în spațiu este mișcarea fizică. Astfel, căldura este cauzată de mișcarea moleculelor; lumina, de mișcarea fotonilor; electricitatea, de mișcarea electronilor etc. Mișcarea chimică se manifestă prin regruparea electronilor din atomi. O formă și mai complexă de mișcare a materiei este mișcarea biologică; ea se manifestă începînd cu formele cele mai simple de viață ale celulei și terminînd cu aceea a organismelor superioare. Desigur că în forma biologică a mișcării sînt cuprinse și celelalte forme de mișcare.

Deși materia luată în ansamblul ei este eternă în timp și infinită în spațiu, adică nu are nici început, nici sfîrșit, formele de existență a materiei se transformă în alte forme de existență, adică au un început și un sfîrșit. În acest proces universal, în fiecare formă de existență a materiei etern este numai materia în veșnică transformare și mișcare.

Substanța. Universul este alcătuit din substanțe și energie radiantă. Prin *substanță* se înțelege o specie omogenă de materie cu compoziție chimică definită. Astfel apa, oxigenul, hidrogenul, azotul, cărbunele, fierul, cuprul, acidul sulfuric, amoniacul, metanul sînt substanțe. Noțiunea de substanță nu este echivalentă cu noțiunea de *corp*. De exemplu, la un cui de fier, fierul din care el este confecționat constituie substanța, iar cuiul în sine este corpul. Prin urmare, pe cînd substanțele sînt aspecte concrete sub care se prezintă materia, corpurile sînt cantități de materie, cu formă și volum determinat.

Substanțele se deosebesc între ele prin calitățile care le caracterizează, numite „proprietăți” sau „însușiri”. Astfel, se știe că apa este un lichid care fierbe la 100°C și îngheață la 0°C , sau alcoolul etilic fierbe la 78°C și se solidifică la -114°C . Aceste calități caracteristice ale apei sau ale alcoolului reprezintă cîteva dintre proprietățile lor fizice. *Mărimile numerice care exprimă proprietățile fizice ale unei substanțe se numesc constante fizice.*

Substanța pură. Pentru a determina constantele fizice ale unei substanțe, aceasta trebuie să fie în stare pură, adică să nu conțină alte substanțe. O substanță pură reprezintă următoarele caracteristici :

- are o compoziție bine determinată și totdeauna aceeași, indiferent de modul de obținere ;

- are proprietăți fizice invariabile, adică, în aceleași condiții, are aceeași densitate, același punct de fierbere, același punct de solidificare etc. ;

- prin procedee fizice obișnuite nu poate fi descompusă în alte substanțe.

În general, însă, substanțele nu sînt pure. Cînd o substanță este amestecată cu cantități mici de substanțe străine, atunci acele substanțe sînt considerate „impurități” din punct de vedere chimic. Astfel, un gaz metan natural oarecare, conține circa 2% gaze străine ca impurități.

Purificarea substanțelor se face prin diferite metode. Astfel, două substanțe cu densități diferite — una solidă și cealaltă lichidă, sau ambele lichide, dar nemiscibile între ele — se pot separa prin *decantare* ; un lichid se separă de impurități solide prin *filtrare*, sau de substanțele dizolvate în el, prin *distilare* ; separarea unei substanțe solide dintr-o soluție se face prin *evaporarea* dizolvantului sau prin *crystalizarea* din soluție etc. De obicei, însă, pentru purificarea unei substanțe nu se aplică numai un singur procedeu, ci mai multe. Niciodată, însă, nu se obține o substanță perfect pură. De aceea, practic, se consideră ca substanță pură, în sensul chimic, acea substanță care conține cantități nedecelabile de impurități, încît prezența lor nu influențează valoarea constantelor fizice ale substanței respective.

Fenomene fizice și fenomene chimice. Toate transformările care se produc în lume se numesc *fenomene*. Există fenomene în cursul cărora un corp suferă transformări fără ca să se schimbe substanța din care este format acel corp. Asemenea fenomene se numesc *fenomene fizice*. De exemplu, dacă se încălzește apa la 100°C , ea fierbe și se transformă în vapori. Dar atît apa cît și vaporii de apă reprezintă una și aceeași substanță sub diferite

forme de agregare. Prin urmare, vaporizarea este un fenomen fizic. În mod analog, cînd se scade temperatura la 0°C , apa se transformă în gheață. Solidificarea este de asemenea un fenomen fizic, avînd în vedere că atît gheața cît și apa reprezintă una și aceeași substanță în diferite stări de agregare.

Tot așa prelucrarea metalelor prin laminare, batere cu ciocanul etc., reprezintă un fenomen fizic.

Cu studiul fenomenelor fizice se ocupă *fizica*.

Există însă fenomene în cursul cărora unele substanțe se transformă în alte substanțe, dar cantitatea de materie rămîne neschimbată. Asemenea fenomene se numesc *fenomene chimice*. De exemplu, fierul ținut la umezeală se acoperă cu un strat de rugină. Aceasta este o substanță fărîmicioasă, de culoare brună-roșiatică, care nu are nici luciul fierului, nici nu este atrasă de magnet ca acesta; este o substanță nou formată (rezultată prin acțiunea oxigenului din aer, în prezența apei, asupra fierului). Tot așa, prin arderea magneziului rezultă o pulbere albă, ușoară, cu alte proprietăți decît ale metalului magneziu: este oxidul de magneziu (rezultat prin acțiunea oxigenului asupra magneziului). Ruginirea fierului ca și arderea magneziului sînt exemple de fenomene chimice.

În natură se produc neconținut nenumărate fenomene chimice. Astfel, formarea zăcămintelor de țiței, de cărbuni, de gaze naturale, a diferitelor minerale, constituie rezultatul unui lung șir de fenomene chimice care s-au desfășurat în decursul secolelor.

Fenomenele chimice nu se produc izolat de fenomenele fizice; procesele chimice, ca și cele termice, luminoase și mecanice, se îmbină într-un anumit mod. De exemplu, arderea magneziului este însoțită de o lumină vie; arderea lemnului sau a cărbunilor este însoțită de degajare de căldură; în elementele galvanice, ca rezultat al unor reacții chimice, se produce energie electrică etc.

Amestec și combinație. După cum s-a arătat, substanțele nu se găsesc în stare pură, ci conțin cantități variabile de alte substanțe, adică formează *amestecuri*. Amestecurile pot fi omogene sau eterogene. De exemplu, o soluție de sare în apă avînd aceleași proprietăți în tot volumul său este un amestec *omogen*, pe cînd laptele care conține particule de unt suspendate în zer, deci nu are o compoziție identică în toată masa lui, este un amestec *eterogen*. În amestec, fiecare dintre substanțele componente își păstrează proprietățile specifice. De exemplu, dacă se amestecă o cantitate oarecare de pulbere de sulf, cu o cantitate de pilitură de fier, se obține un amestec de sulf și fier, care pare a fi format dintr-o singură substanță galben-cenușie. Privind însă prin lupă, se deosebește fierul printre cristalele de sulf. De altfel, fierul poate fi separat de sulf în mod foarte simplu, prin metode fizice, fie trecînd un magnet peste amestec, în care caz fierul este atras de magnet și astfel scos din amestec, fie aruncînd amestecul într-o vas cu apă, în care caz fierul cade la fund, pe cînd sulful, în pulbere foarte fină, plutește la suprafață. Atît proprietățile fierului cît și ale sulfului se mențin

oricare ar fi proporția în care se amestecă; prin amestecarea fierului cu sulful nu se formează substanțe noi.

Dacă însă un amestec de 4 g pulbere de sulf și 7 g pilitură de fier se încălzește într-o eprubetă, la un moment dat masa din eprubetă devine incandescentă. Dacă după răcire se sparge eprubeta și se fărâmițează conținutul ei, se obține o pulbere cenușie închisă din care nu se mai poate separa fierul de sulf, prin metode fizice: nici cu ajutorul magnetului, nici prin aruncare în apă. În acest caz, între fier și sulf a avut loc o reacție chimică, în urma căreia s-a format o substanță nouă, o *combinație chimică*, sulfura de fier, care are cu totul alte proprietăți decât ale fierului sau ale sulfului.

Tot așa, aerul este un amestec de azot și oxigen, în care fiecare dintre aceste gaze își păstrează proprietățile specifice: oxigenul întreține arderea substanțelor, pe când azotul nu întreține arderea. Ele se pot separa din aer, prin lichefiere sau prin alte metode. Amestecuri de oxigen și azot se pot face în orice proporții. La temperatură foarte înaltă, însă, din azot și oxigen, luate în anumite proporții, rezultă o substanță cu alte proprietăți decât ale oxigenului sau alte azotului: este monoxidul de azot.

Prin urmare, în amestec, substanțele componente, luate în orice proporție, își păstrează toate proprietățile lor specifice și pot fi separate unele de altele prin mijloace fizice. În combinație, substanțele inițiale, luate în anumite proporții, formează o substanță nouă, cu alte proprietăți și, deci, nu mai pot fi separate unele de altele prin mijloace fizice.

Reacții chimice. În procesele industriale, ca și în procesele din natură, se întâlnesc foarte multe transformări care schimbă compoziția substanțelor. Procesele care transformă substanțele în alte substanțe sînt *reacții chimice*.

Substanțele care reacționează se numesc *reactanți*, iar substanțele rezultate din reacție se numesc *produse de reacție*. Deși numărul reacțiilor chimice este foarte mare, ele se pot clasifica în patru tipuri: reacții de combinare, de descompunere, de substituție (înlocuire) și de dublu schimb (dublă descompunere).

a) *Reacții de combinare.* Când sulful se combină cu fierul pentru a forma sulfura de fier, din două substanțe diferite se formează o singură substanță nouă.

Reacția prin care din două substanțe diferite se obține o singură substanță nouă se numește reacție de combinare.

b) *Reacții de descompunere.* Dacă într-o eprubetă se încălzește o cantitate mică de oxid roșu de mercur, după un timp pe peretele eprubetei se depune mercurul sub forma unui strat argintiu, iar din eprubetă se degajă oxigen.

Reacția prin care dintr-o singură substanță rezultă două sau mai multe substanțe noi se numește reacție de descompunere.

c) *Reacții de substituție.* Dacă într-o soluție de sulfat de cupru se introduce un cui de fier, după un timp fierul înlocuiește cuprul din sulfatul de cupru, formînd sulfatul de fier, iar cuprul trece în stare liberă. *Reacțiile în care un element ia locul unui alt element dintr-un compus se numesc reacții de substituție (înlocuire).*

d) *Reacții de dublu schimb.* Dacă se amestecă o soluție de azotat de argint cu o soluție de clorură de sodiu se formează clorură de argint (un precipitat alb) și azotat de sodiu. *Reacțiile în care două substanțe reacționează între ele formând două substanțe noi se numesc reacții de dublu schimb (dublă descompunere).*

Substanțe simple și substanțe compuse. Prin metode chimice obișnuite, oxigenul sau mercurul rezultați prin descompunerea oxidului roșu de mercur nu se mai pot descompune mai departe în alte componente și nici nu pot rezulta prin combinarea altor substanțe.

Substanțele care (prin metode chimice) nu pot fi descompuse în alte componente și nici compuse din alte substanțe se numesc substanțe simple.

Cînd fierul, o substanță simplă, se combină cu sulful, altă substanță simplă, se obține sulfura de fier. Prin metode chimice, din sulfura de fier se pot obține din nou fierul și sulful — substanțele simple care au format-o.

Substanțele care rezultă prin combinarea a două sau a mai multor substanțe simple se numesc substanțe compuse sau combinații; ele pot fi din nou descompuse în substanțele care le-au format.

Dar nu totdeauna prin descompunerea substanțelor compuse rezultă numai substanțe simple. De exemplu, prin descompunerea carbonatului bazic de cupru rezultă oxid de cupru, apă și bioxid de carbon. Acestea sînt substanțe compuse, deoarece, la rîndul lor, pot fi descompuse în componente: oxidul de cupru, în cupru și oxigen; apa, în hidrogen și oxigen; bioxidul de carbon, în carbon și oxigen.

Spre deosebire de substanțele compuse, al căror număr este foarte mare, substanțele simple există în număr restrîns. După proprietățile pe care le prezintă, substanțele simple se împart în două mari grupe: cele cu caracter metalic și cele cu caracter nemetalic.

Metalele sînt substanțe solide la temperatura obișnuită, cu excepția mercurului, care este lichid. Ele au un luciu caracteristic metalic, sînt bune conducătoare de căldură și de electricitate și se pot prelucra mecanic.

Nemetalele (numite și *metaloizi*) sînt substanțe solide, lichide sau gazoase la temperatură obișnuită. Cînd sînt în stare solidă nu au un luciu metalic, sînt rele conducătoare de căldură și de electricitate și sînt fărîmicioase.

De exemplu, sînt metale: cuprul, plumbul, sodiul, potasiul, pe cînd oxigenul, clorul, sulful, fosforul sînt nemetale. Nu se poate face însă o delimitare strictă între aceste două grupe de substanțe; există unele metale, de exemplu manganul sau cromul, care au și caracter de nemetal, după cum există și unele nemetale, de exemplu arsenul sau antimoniul, care au și caracter de metal.

Analiză și sinteză. Unul dintre obiectivele chimiei este studierea compoziției substanțelor. Aceasta se poate face folosind două metode fundamentale: analiza și sinteza.

Analiza unei substanțe compuse înseamnă descompunerea ei în componentele din care este alcătuită (sau determinarea identității și proporțiilor

componentelor), iar sinteza reprezintă reconstituirea unei substanțe compuse din componentele care trebuie să o formeze.

Exemple simple de analiză constituie descompunerea oxidului roșu de mercur, sub influența căldurii, în oxigen și mercur, sau descompunerea apei, cu ajutorul curentului electric, în oxigen și hidrogen. Analiza este un mijloc de a obține substanțe mai simple, din substanțe compuse.

Ca exemple de sinteză se amintesc : formarea sulfurii de fier din sulf și fier, sau formarea oxidului de magneziu prin arderea magneziului în aer. Sinteza este un mijloc de a obține substanțe compuse din substanțe mai simple.

Pentru stabilirea mai precisă a compoziției unei substanțe se folosesc uneori ambele metode, în sensul că, prin sinteză, se verifică datele analizei, și invers.

Elemente chimice. Când două substanțe simple se combină pentru a forma o substanță compusă, proprietățile lor caracteristice nu se mai întâlnesc în substanța compusă. De exemplu, clorul în stare liberă este un gaz galben-verzui, sufocant și toxic, iar sodiul, un metal atît de reactiv, încît nu poate fi ținut în aer, pentru că se combină imediat cu oxigenul, și nici în apă, deoarece o descompune cu violență. Prin combinarea directă a clorului cu sodiul se obține clorura de sodiu (sarea de bucătărie), la care nu se mai recunosc proprietățile caracteristice nici ale clorului, nici ale sodiului. Trecînd însă un curent electric prin clorura de sodiu topită se obțin din nou clorul și sodiul cu proprietățile lor caracteristice.

Deci, există o deosebire între clorul sau sodiul în stare liberă și clorul sau sodiul existenți în clorura de sodiu. Clorul și sodiul în stare liberă sînt substanțe simple, dar în compoziția clorurii de sodiu sînt elemente.

Prin urmare, o substanță compusă este alcătuită din elemente și nu din substanțe simple. *Substanțele simple sînt forma de existență în stare liberă a elementelor.*

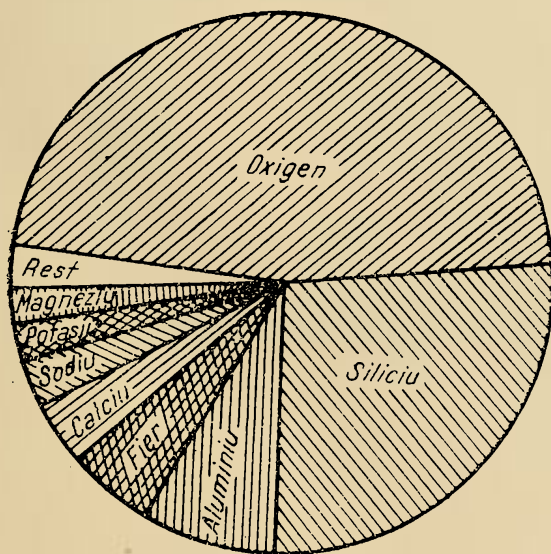


Fig. 1. Răspîndirea elementelor în natură.

Deși astăzi există un număr imens de combinații chimice, numărul diferitelor elemente constitutive nu este mare.

Pînă acum se cunosc 104 elemente, dintre care numai 92 au fost identificate în natură (celelalte au fost preparate în laborator).

Răspîndirea elementelor în natură. Elementele din natură, fie că se găsesc sub formă de substanțe compuse, fie sub formă de substanțe simple, sînt răspîndite în mod diferit : unele sînt în cantități predominante, altele se găsesc doar sub formă de urme. Astfel, s-a stabilit că dacă se consideră împreună litosfera (scoarța

pământului) pe o adâncime de 16 km, hidrosfera (învelișul apos) și atmosfera (învelișul gazos), aproape 50 % este alcătuit din oxigen, 26 % din siliciu, iar restul de aproape 25 % din aluminiu, fier, calciu, sodiu, potasiu, magneziu, hidrogen, titan, clor, fosfor etc. (fig. 1). De remarcat că numai 12 elemente formează 99,51 % din scoarța pământului, alte 12 elemente 0,416 %, iar restul împreună abia 0,074 % :

Oxigen	49,50 %	} 99,51 %	Carbon	0,087 %	} 0,416 %
Siliciu	25,80 %		Mangan	0,085 %	
Aluminiu	7,57 %		Sulf	0,048 %	
Fier	4,70 %		Azot	0,030 %	
Calciu	3,38 %		Rubidiu	0,029 %	
Sodiu	2,63 %		Fluor	0,028 %	
Potasiu	2,41 %		Bariu	0,026 %	
Magneziu	1,95 %		Zirconiu	0,021 %	
Hidrogen	0,88 %		Crom	0,019 %	
Titan	0,41 %		Nichel	0,015 %	
Clor	0,19 %		Stronțiu	0,014 %	
Fosfor	0,09 %		Vanadiu	0,014 %	

Restul de 68 elemente : 0,074 %

În natură, anumite elemente ca : titan (0,41 %), zirconiu (0,021 %), vanadiu (0,014 %), considerate „rare”, se găsesc răspândite într-un procent mai mare decât alte elemente, de exemplu, metalele uzuale : cupru (0,01 %), staniu (0,0035 %) sau plumb (0,002 %). Explicația este că așa numitele elemente „rare” se găsesc răspândite în cantități extrem de mici, dar în aproape toate rocile, astfel încât, în total, intră în compoziția litosferei cu un procent mai mare decât metalele cupru, plumb, staniu etc., care se găsesc adunate în cantități mai mari, dar numai în puține zăcămintele, astfel încât se pot extrage ușor.

Repartiția elementelor în globul pământesc și regulile după care aceasta a avut loc sînt cercetate de *geochimie*. Rolul acestei științe este deosebit de important, deoarece contribuie la descoperirea rezervelor de bogății minerale ale pământului.

Simboluri chimice. *Literele cu care se reprezintă prescurtat numele unui element formează simbolul elementului respectiv.* Simbolul poate fi alcătuit din prima literă din numele elementului, de exemplu, oxigenul prin O, hidrogenul prin H, carbonul prin C. La elementele al căror nume începe cu aceeași literă se mai adaugă încă o literă din numele elementului, de exemplu, Ca pentru calciu, Cd pentru cadmiu, Cl pentru clor, Cr pentru crom, Cu pentru cupru.

Pentru ca simbolurile să aibă valabilitate internațională, ele au fost formate după denumirea în limba latină a elementelor. De exemplu, mercurul, a cărui denumire latină este hydrargyrum, are simbolul Hg, potasiul are simbolul K, de la kalium, sodiul se notează Na, de la natrium, antimoniu se notează Sb, de la stibium, azotul cu N, de la nitrogenium, fosforul cu P, de la phosphorus.

2

LEGILE FUNDAMENTALE ALE CHIMIEI

Legea conservării masei. Când fierul rugineste se formează o substanță brună-roșiatică — rugină — care nu mai are nici luciu, nici maleabilitate și nici nu poate fi atrasă de magnet, ca fierul. Tot așa, când arde lemnul, rămîne o cantitate de cenușă care are cu totul alte proprietăți decît lemnul. S-ar părea că în decursul reacției chimice fierul, respectiv lemnul, a dispărut; în schimb s-a creat rugină, respectiv cenușa. În mod analog, când arde o lumînare, cu timpul ea se consumă și aparent dispare.

Prin urmare există fenomene chimice care la o observație superficială dau impresia că substanțele dispar, adică masa lor s-ar pierde.

Pentru a dovedi, de exemplu, că prin ardere lumînarea se transformă în alte substanțe, se așază o lumînare pe platanul unei balanțe, sub un tub, în care se găsesc bucăți de hidroxid de sodiu (fig. 2). După echilibrarea greutăților se aprinde lumînarea; platanul pe care se găsește lumînarea aprinsă coboară. Creșterea în greutate a platanului se datorește faptului că vaporii de ceară ai lumînării s-au combinat cu oxigenul din aer, iar produsele de ardere — bioxidul de carbon și apa (vapori) — au fost reținute de hidroxidul de sodiu.

Pentru a demonstra că oxigenul provine din aer se folosește un balon de sticlă în fundul căruia s-au pus bucățele de hidroxid de sodiu. Balonul se închide cu un dop etanș (fig. 3). Prin dopul balonului străbate un tub al cărui capăt este implîntat într-un vas cu apă colorată sau cu mercur. Se destupă balonul, se aprinde lumînarea și se introduce în balon; ea continuă să ardă un timp în balonul închis. După ce lumînarea s-a stins, se slăbește cleva tubului de sticlă; lichidul din tub se urcă.

Urcarea lichidului din tub dovedește că o parte din aerul din balon s-a consumat; această parte este oxigenul care a servit la arderea lumînării. Produsele arderii (bioxidul de carbon și apa) au rămas însă în balon, fiind absorbite de hidroxidul de sodiu.

Adevărul că materia nu se poate crea și nici distruge este enunțat de legea conservării masei materiei: „la toate procesele chimice, masa totală a substanțelor participante la aceste procese rămâne constantă”.

Observația că „toate schimbările care se produc în univers se întâmplă în așa fel, încât atîta cît se ia de la un corp tot atît se va adăuga la alt corp”

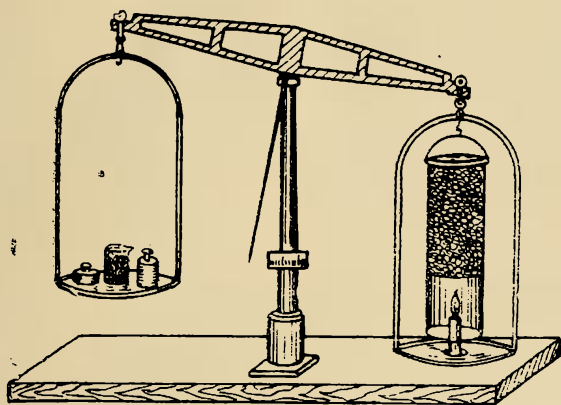


Fig. 2. Arderea luminării pe balanță, cu absorbția produselor de ardere.

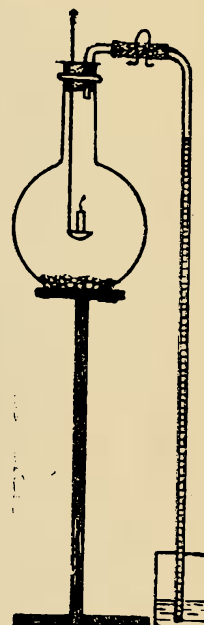


Fig. 3. Prin arderea luminării se consumă oxigen.

a fost făcută încă din anul 1756 de către *M. V. Lomonosov* cu prilejul experiențelor de oxidare a metalelor.

Între anii 1772 și 1777, *A. Lavoisier*, în mod independent, făcînd experiențe similare, a ajuns la aceeași concluzie. În una din experiențele sale el s-a folosit de o retortă de sticlă, în care a pus mercur (fig. 4).

După ce a determinat greutatea mercurului și a aerului din retortă și din clopotul de sticlă așezat peste gura retortei (într-o baie de mercur), Lavoisier a încălzit retorta, timp de 12 zile, pînă aproape la temperatura de fierbere a mercurului. El a observat că în acest timp suprafața mercurului s-a acoperit cu granule roșii de oxid de mercur, iar volumul aerului din clopot s-a micșorat (mercurul s-a ridicat în clopotul de sticlă).

Cîntărind din nou retorta, după închidere, el a constatat că mercurul împreună cu oxidul roșu de mercur format a crescut în greutate cu atît

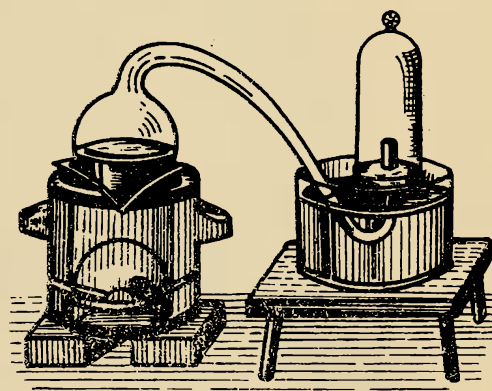


Fig. 4. Dispozitivul lui Lavoisier pentru experiența oxidării mercurului.

cu cît s-a micșorat greutatea aerului din clopot. Totodată, gazul rămas în clopotul de sticlă nu mai avea proprietatea aerului atmosferic de a întreține arderea. (O așchie de lemn aprinsă și introdusă înăuntru se stinge.)

Încălzind apoi toată cantitatea de oxid roșu de mercur pînă la descompunere, Lavoisier a obținut o cantitate de oxigen egală cu aceea care dispăruse din aerul din retortă și din clopot în timpul experienței. Pe baza unor asemenea experiențe, Lavoisier a elaborat teoria arderii în oxigen și a demonstrat că aerul este un amestec de oxigen și azot, cum și legea conservării masei : „în toate reacțiile chimice, suma greutateilor (maselor) substanțelor intrate în reacție este egală cu suma greutateilor (maselor) substanțelor obținute prin reacție”.

Legea conservării este de asemenea valabilă și pentru energie. Nici energia nu se poate crea sau distruge; ea poate trece de la un obiect la altul sau se poate transforma dintr-o formă în alta.

Fizica modernă a arătat că masa și energia corpurilor nu sînt independente una de cealaltă; între ele există o corelație. *Echivalența între masă și energie* este exprimată de relația lui Einstein :

$$E = mc^2$$

unde E este energia, în erg, echivalentă unei mase m , în g, și $c = 3 \cdot 10^{10}$ — viteza luminii, în cm/s.

Prin urmare, dacă pînă în secolul al XX-lea s-a considerat că materia nu poate fi nici creată nici distrusă, ci numai transformată dintr-o formă în alta, în prezent s-a dovedit posibilitatea convertirii masei materiei în energie radiantă, sau invers. Masa m a materiei care se poate converti în cantitatea E de energie radiantă este dată de relația lui Einstein.

Deci, dacă în cursul unui proces chimic are loc o cedare sau acceptare de energie, de exemplu sub formă de căldură, atunci masa totală a substanțelor participante la reacție trebuie să scadă sau să crească cu o valoare dată de relația $m = E/c^2$. Întrucît însă căldura care se cedează sau se acceptă în cazul proceselor chimice obișnuite este foarte mică (corespunzătoare unei valori de circa $4 \cdot 10^{11}$ erg), pierderea de masă corespunzătoare are de asemenea o valoare mică ($\approx 5 \cdot 10^{-9}$ g). Asemenea pierderi nu pot fi stabilite cu balanțele obișnuite de laborator. De aceea, legea conservării masei poate fi formulată : *în cursul transformărilor chimice, masa totală a substanțelor participante nu suferă modificări ponderabile.*

Deci, legea conservării materiei și legea conservării energiei, considerate în trecut ca două legi diferite, formează în lumina relației lui Einstein o lege unică : *legea conservării masei*, în care prin masa conservată se înțelege atît masa materiei cît și masa energiei din sistem.

În concluzie, dacă pentru reacțiile chimice obișnuite se face uz de legea conservării masei în sensul că materia nu poate fi creată nici distrusă, ci numai transformată în formă, se subînțelege limitarea acestei legi; ea nu poate fi aplicată dacă procesul include transformare de energie radiantă în masă sau de masă în energie radiantă.

Legea constanței compoziției (legea proporțiilor definite). Procesul de combinare între elementele componente ale unei combinații are loc după anumite reguli. Astfel, apa se obține dintr-un volum de oxigen și două volume de hidrogen.

Dacă într-un tub gradat de sticlă, umplut cu apă și prevăzut la un capăt cu doi electrozi, se introduce, prin deplasarea apei, un volum de oxigen și două volume de hidrogen (fig. 5) și se face apoi legătura între electrozi și o sursă de curent electric, la producerea scînteii oxigenul și hidrogenul reacționează și formează apă; nivelul apei din tub se urcă și ocupă tot spațiul (ocupat înainte de cele două gaze). Dacă însă în tubul cu apă se introduce două volume hidrogen și apoi două volume oxigen, după formarea scînteii, respectiv producerea reacției, nivelul apei din tub se urcă de la gradația 4 la gradația 1, iar în tub rămîne un volum de oxigen, neintrat în reacție. Deci două volume de hidrogen au reacționat cu un volum de oxigen.

Dacă se repetă experiența introducînd în tub trei volume hidrogen și un volum oxigen, nivelul apei format prin reacție se ridică tot pînă la gradația 1, însă gazul rămas nereacționat este hidrogen.

De aici se deduce că oricum ar fi alcătuit amestecul de gaze, pentru formarea apei hidrogenul și oxigenul reacționează totdeauna în cantități strict determinate, și anume: două volume hidrogen cu un volum oxigen, adică raportul de combinare, în volume, între hidrogen și oxigen este 2 : 1.

Cum, însă, 1 l oxigen cîntărește 1,43 g, iar 1 l hidrogen 0,09 g, rezultă că în 1,61 g apă se găsesc la 1,43 g oxigen, 0,18 g hidrogen, adică compoziția masică (de masă) a apei este 88,89% oxigen și 11,11% hidrogen. Deci raportul de combinare între hidrogen și oxigen din apă, în masă, este 1 : 8.

Cele constatate la combinarea hidrogenului cu oxigenul sînt valabile și la combinarea între ele a altor substanțe simple. Astfel, pentru a forma acidul clorhidric, hidrogenul și clorul se combină totdeauna în raportul de masă 1 : 35,5 sau, pentru formarea metanului, raportul de combinare între hidrogen și carbon este 1 : 3.

Pe baza unui mare număr de reacții de combinare *L. J. Proust* a dedus (1799) legea cunoscută ca *legea proporțiilor definite* (sau *legea proporțiilor constante* sau *legea compoziției constante*, sau *legea lui Proust*): *orice compus chimic conține totdeauna aceleași elemente combinate în aceleași proporții de masă*.

În practică, constanța compoziției este folosită ca un test important al purității substanțelor.

Legea proporțiilor multiple. Există substanțe simple care pot forma diferite combinații între ele. Astfel, în afară de apă, în care raportul masic de combinare între hidrogen și oxigen este 1 : 8, se mai cunoaște și apa oxi-

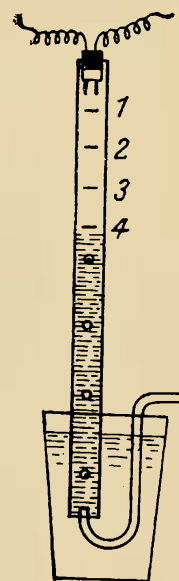


Fig. 5. Demonstrarea legii proporțiilor definite cu ajutorul sintezei apei.

genată, în care raportul masic de combinare între hidrogen și oxigen este 1 : 16. Aceasta înseamnă că în cele două combinații între hidrogen și oxigen, cantitățile de oxigen se găsesc între ele în raport de 8 : 16, adică 1 : 2.

Tot așa, azotul și oxigenul pot forma cinci oxizi, în care raporturile masice de combinare între componente sînt :

Oxidul de azot	Raportul masic azot : oxigen
protoxid	14 : 8
monoxid	14 : 16
trioxid	14 : 24
bioxid	14 : 32
pentoxid	14 : 40

Se observă că masele de oxigen din acești oxizi se găsesc între ele în raporturi de 8 : 16 : 24 : 32 : 40, adică 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Existența unor astfel de raporturi între cantitățile de elemente care formează mai multe substanțe compuse a dus la enunțarea de către Dalton (1803) a *legii proporțiilor multiple* : *dacă două substanțe simple se combină pentru a forma mai multe substanțe compuse, diferitele mase ale uneia dintre substanțele simple care intră în combinație cu o masă dată din cealaltă substanță simplă, se găsesc între ele în raporturi de numere întregi mici.*

Legea proporțiilor reciproce. *J. B. Richter* a exprimat *legea proporțiilor reciproce* sau *legea proporțiilor echivalente* (1792) arătînd că : *dacă A și B reprezintă masele a două substanțe care se combină cu aceeași cantitate C a unei a treia substanțe, atunci masele primelor două substanțe care se pot combina între ele, se găsesc în raport egal cu A : B sau cu multiplii acestuia.* De exemplu, sulful se combină cu oxigenul în raport masic 16 : 16 pentru a forma bioxidul de sulf ; carbonul se combină cu oxigenul în raport masic de 6 : 16 pentru a forma bioxidul de carbon. Deci în combinațiile sulfului cu carbonul raportul masic între sulf și carbon este un multiplu simplu de 16 : 6.

În adevăr, sulfura de carbon conține 64 g sulf la 12 g carbon ; deci raportul masic sulf : carbon este 64 : 12 adică 32 : 6.

Echivalent chimic. S-a arătat că, la formarea apei, raportul de combinare hidrogen : oxigen este 1 : 8 ; la acid clorhidric, raportul de combinare hidrogen : clor este 1 : 35,5 ; la amoniac, raportul de combinare hidrogen : azot este 1 : 4,7 ; la metan, raportul de combinare hidrogen : carbon este 1 : 3. De aici rezultă că, în combinațiile hidrogenului, totdeauna o aceeași cantitate de hidrogen se combină cu cantități diferite de alte substanțe simple.

În mod similar, la oxidul de magneziu raportul de combinare oxigen : magneziu este 8 : 12 ; la oxid de calciu, raportul de combinare oxigen : calciu este 8 : 20 ; la oxid de carbon, raportul de combinare oxigen : carbon este 8 : 6 etc. Deci și în cazul combinațiilor oxigenului, totdeauna o aceeași cantitate de oxigen se combină cu cantități diferite de alte substanțe simple.

Numărul care arată câte grame dintr-o substanță simplă se combină cu 8 g oxigen sau 1 g (mai exact 1,008 g) hidrogen (sau înlocuiesc aceleași cantități de oxigen, sau hidrogen, în combinațiile lor) se numește echivalentul

chimic (sau numai echivalentul) al elementului respectiv. Astfel, echivalentul hidrogenului este 1,008, al oxigenului 8, al clorului 35,5 al azotului 4,7, al carbonului 3, al magneziului 12 etc.

Deci substanțele simple se combină între ele în cantități proporționale cu echivalenții lor.

Echivalentul unei substanțe compuse este numărul care arată câte grame din acea substanță reacționează cu 1,008 g hidrogen (sau 8 g oxigen), sau, în general, cu un echivalent al oricărei alte substanțe.

Toate substanțele reacționează între ele în mase proporționale cu echivalenții lor. De aceea, pentru a determina echivalentul unei substanțe trebuie să se cunoască cu ce cantitate de altă substanță (al cărei echivalent este cunoscut) reacționează.

Cantitatea de substanță, exprimată în grame, egală numeric cu echivalentul ei, se numește echivalent-gram (sau val). Astfel, 8 g oxigen reprezintă un echivalent-gram de oxigen; 12 g magneziu, un echivalent-gram de magneziu, 49 g acid sulfuric, un echivalent-gram de acid sulfuric.

Exemplul 1. Știind că sulfura unui metal conține 52 % metal, să se determine echivalentul metalului, cunoscând că echivalentul sulfurului este 16.

Rezolvare. Dacă metalul reprezintă 52 % din sulfura metalului, sulfurul va reprezenta restul până la 100, adică 48 %; deci metalul și sulfurul se găsesc în raportul de mase 52 : 48. Acest raport trebuie să fie egal cu raportul echivalenților elementelor componente. Însemnând echivalentul metalului cu E_M , rezultă proporția :

$$\frac{52}{48} = \frac{E_M}{16}, \text{ de unde : } E_M = \frac{52 \cdot 16}{48} = 17,3$$

Exemplul 2. Să se calculeze echivalentul acidului sulfuric, știind că pentru înlocuirea hidrogenului din acid cu calciu, la 1 parte de masă acid trebuie 0,41 părți de masă calciu. (Echivalentul calciului este 20.)

Rezolvare. Avînd în vedere că substanțele se combină între ele în cantități proporționale cu echivalenții lor, se poate scrie proporția :

$$\frac{1}{0,41} = \frac{E_A}{20},$$

în care E_A reprezintă echivalentul acidului.

Din ecuație rezultă :

$$E_A = \frac{1 \cdot 20}{0,41} = 49.$$

EXERCITII

1. Care este cantitatea de trioxid de sulf în care se găsesc 24 g sulf, știind că raportul de combinare între sulf și oxigen este 2 : 3 ?

R. : 60 g trioxid de sulf.

2. Știind că 79,5g oxid de cupru conțin 16 g oxigen, să se calculeze ce cantitate de oxigen se consumă la oxidarea a 20 g cupru.

R : 5 g oxigen.

3. Să se stabilească echivalentul aluminiului, știind că prin arderea a 5 g aluminiu rezultă 9,44 g oxid de aluminiu.

R : 9.

4. Prin arderea în aer a unei panglici de magneziu s-au obținut 40 g oxid de magneziu. Ce cantitate de magneziu s-a consumat? (Echivalentul magneziului este 12.)

R : 24 g magneziu.

5. Care este echivalentul metalului al cărui oxid conține 28,57 % oxigen, și care este echivalentul fluorului știind că o combinație a aceluiași metal cu fluorul conține 48,72 % fluor?

R : 20, 19

ATOMI ȘI MOLECULE

Teoria atomică. Cunoștințele în legătură cu structura materiei au evoluat o dată cu dezvoltarea științei și tehnicii. Încă din antichitate unii filozofi greci au emis ipoteza după care materia este formată din particule foarte mici, indivizibile, numite din această cauză *atomi* (în lb. greacă = indivizibil).

Această ipoteză asupra discontinuității materiei a fost reluată și dezvoltată o dată cu descoperirea legilor fundamentale ale chimiei. Astfel, *J. Dalton* (1805) a arătat că materia este formată din particule distincte, *moleculele*. Deși considerate inițial indivizibile, moleculele s-au dovedit formate din particule mai mici, *atomii*. Ca urmare, molecula devine cantitatea cea mai mică de materie care poate exista în stare liberă, iar atomul, cantitatea cea mai mică de materie care poate exista în combinații.

Teoria discontinuității materiei s-a impus lui Dalton ca o consecință a legilor discontinuității chimice. Legea proporțiilor definite, a proporțiilor reciproce, oglindesc faptul că elementele se combină între ele în număr întreg de atomi.

Teoria atomică a secolului al XIX-lea este întărită prin ipoteza lui *A. Avogadro* (1811), care a permis măsurarea maselor moleculelor și atomilor și a dus deci la prima definiție pe bază experimentală a moleculelor. (v. „Legile gazelor”).

Dar dacă fizica și chimia din secolul al XIX-lea se limitau la atom, pe care îl considerau ca fiind indivizibil, indestructibil și invariabil, astăzi ele au stabilit că atomii sînt la rîndul lor formați din alte particule, care reprezintă un întreg univers în infinitul mic : fiecare atom este format dintr-un nucleu cu sarcină electrică pozitivă, înconjurat de unul sau mai mulți electroni, particule cu sarcină electrică negativă. În întregime, atomul este neutru deoarece conține cantități egale de sarcini electrice pozitive și negative.

Structura atomului și procesele care au loc în interiorul lui îi determină proprietățile fizice și chimice. Prin unirea unor atomi identici sau diferiți

se formează particule mai mari, mai complexe, moleculele. Deci atomul reprezintă o anumită treaptă în seria formelor tot mai complexe ale materiei.

Toți atomii unui element sînt identici între ei ¹⁾, adică toți au aceeași mărime, aceleași proprietăți, oricare ar fi compoziția și proprietățile substanței din moleculele cărora fac parte. De exemplu, sînt identici între ei toți atomii de oxigen, indiferent dacă intră în compoziția moleculelor oxidului de mercur sau în compoziția moleculelor de apă, sau în molecula oxigenului liber, după cum sînt identici toți atomii de hidrogen, chiar dacă fac parte din moleculele unor substanțe atît de diferite cum sînt apa, amoniacul, acidul sulfuric, hidrogenul liber etc.

Atomii sînt în continuă mișcare; ei se pot desface din moleculele în care se găsesc și apoi se pot regrupa altfel, formînd molecule noi. Deoarece atomii sînt cele mai mici particule ale elementelor care pot forma combinații chimice, se poate spune că ei reprezintă limita divizibilității chimice a materiei.

Moleculele sînt cele mai mici particule ale unei substanțe care pot exista în stare liberă și care manifestă toate proprietățile substanței respective. Moleculele au volumul lor propriu. Volumul moleculelor nu umple însă tot spațiul care reprezintă volumul substanței respective, ci între molecule există spații intermoleculare. Volumul substanțelor este alcătuit deci din volumul moleculelor și din spațiile intermoleculare.

Între moleculele substanțelor se manifestă forțe intermoleculare; ele pot fi de atracție sau de respingere.

Cînd distanțele între molecule sînt mai mari decît o anumită mărime, acționează forțele de atracție (forțe de *coeziune*), iar cînd distanțele sînt mai mici, forțele intermoleculare sînt de respingere.

Starea de agregare a materiei depinde de modul cum acționează aceste forțe intermoleculare.

Moleculele substanțelor se află într-o continuă mișcare. Viteza mișcării moleculelor depinde de temperatură: cu cît temperatura este mai ridicată, cu atît viteza de mișcare (*agitația termică*) a moleculelor este mai mare, și invers.

Faptul că substanțele sînt formate din molecule explică o serie de fenomene ca: difuziunea, dilatarea și contracția corpurilor, comprimarea etc.

1. *Difuziunea.* Moleculele unei substanțe pot pătrunde între moleculele altei substanțe, adică pot difuza. De exemplu, dacă într-un cilindru de sticlă se așază o capsulă cu puțin brom, după un timp cilindrul se umple cu vapori roșii-bruni de brom. Deși vaporii de brom sînt de șase ori mai grei decît aerul, totuși, datorită mișcării pe care o au moleculele de brom, ei se pot ridica în cilindru, învingînd forța gravitației: ei difuzează printre moleculele care alcătuiesc aerul. Cu cît moleculele de brom se ridică mai sus, mișcarea lor este mai înceată. Deoarece în apropierea capsulei se găsește

¹⁾ Multe elemente sînt formate din atomi care au aceleași proprietăți chimice, dar mase diferite, adică sînt formate din izotopi. De aceea, la definirea modernă a noțiunii de element se ține seamă și de existența izotopilor (v. „Structura nucleului atomic”).

un număr mai mare de molecule de brom, culoarea vaporilor aici este mai intensă.

Tot așa, dacă se pune în extremitățile unui tub larg de sticlă câte o capsulă, una cu acid clorhidric concentrat și alta cu soluție de amoniac concentrat, și se închide cu dopuri tubul la ambele capete, se observă, după un timp, formarea unui inel alb de clorură de amoniu, situat mai aproape de capsula cu acid clorhidric decât de aceea cu amoniac (fig. 6).

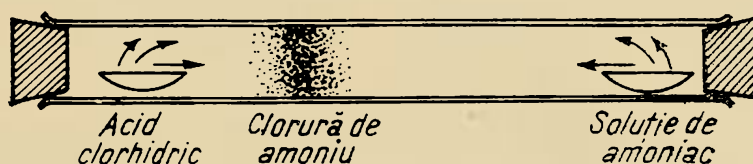


Fig. 6. Demonstrarea mișcării moleculare a gazelor prin formarea clorurii de amoniu.

Formarea inelului de clorură de amoniu ca rezultat al reacției între amoniac și acid clorhidric și situarea lui mai aproape de capsula cu acid clorhidric dovedesc că : moleculele acestor două substanțe au străbătut spațiul de la capsulele respective pînă la locul unde s-a format inelul, iar viteza de mișcare a moleculelor de acid clorhidric este mai mică decât viteza de mișcare a moleculelor de amoniac (care au masa mai mică decât moleculele de acid clorhidric).

Răspîndirea mirosului parfumului, al naftalinei, al benzinei etc. este tot o consecință a difuziunii, respectiv a mișcării moleculelor din gaze.

Difuziunea nu este însă o proprietate numai a gazelor ; ea se întîlnește și la lichide și la solide. Astfel, *dizolvarea* înseamnă difuziunea moleculelor substanței dizolvate printre moleculele dizolvantului. Aceasta se poate ilustra foarte ușor, aruncînd într-un vas de sticlă cu apă curată, cîteva cristale ale unei substanțe colorate solubile (sulfat de cupru, permanganat de potasiu, bicromat de potasiu etc.) ; apa se colorează, la început mai intens în jurul cristalelor, iar pe măsură ce cristalele dispar, toată apa din vas capătă aceeași culoare.

Tot așa, dacă două plăci de plumb cu suprafețe bine șlefuite se strîng puternic împreună și se încălzesc pînă la o temperatură puțin inferioară punctului de topire al plumbului, după răcire ele se desfac cu foarte multă greutate. Aceasta se datorește faptului că, în urma încălzirii, forța de atracție reciprocă între molecule fiind slăbită, iar viteza de mișcare a moleculelor mărită, a fost posibilă pătrunderea reciprocă a moleculelor la suprafața celor două plăci de plumb, astfel încît, la răcire, între suprafețe există forțe puternice de atracție.

2. *Dilatarea și contracția corpurilor.* De exemplu, cînd alcoolul dintr-un termometru este încălzit, cantitatea lui rămîne aceeași ; volumul însă crește, deoarece în timpul încălzirii atracția între molecule slăbește și spațiile intermoleculare se măresc (corpul se dilată). Prin răcire are loc fenomenul invers : alcoolul își micșorează volumul (se contractă).

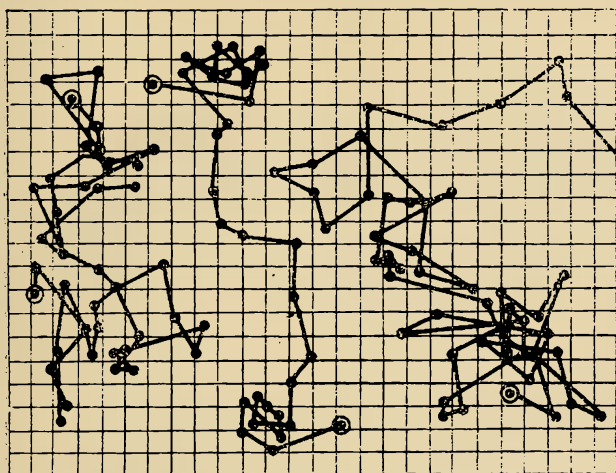


Fig. 7. Mișcarea browniană.

4. *Mișcarea browniană.* Dacă în apă se toarnă câteva picături de soluție de gelatină sau de soluție alcoolică de gumă gută și lichidul tulbure obținut se cercetează la un microscop, se poate observa existența unui număr mare de particule care sînt în continuă mișcare dezordonată (fig. 7). Acest fenomen a fost descoperit de către botanistul *R. Brown* (1827), cînd a cercetat la microscop o suspensie de firișoare de polen în apă.

Mișcarea browniană este o consecință a agitației moleculelor lichidului. La mișcarea browniană nu se observă moleculele lichidului, ci efectul ciocnirilor lor continue cu particule vizibile ale substanței în suspensie. Aceste particule în suspensie, fiind tot timpul izbite de moleculele lichidului și primind impulsuri care nu se echilibrează exact, sînt deplasate din loc în loc.

Variația vitezei de mișcare a moleculelor. Viteza de mișcare a moleculelor variază cu natura substanței. Dar ea diferă chiar și la moleculele aceleiași substanțe. De exemplu, la 0°C , viteza de mișcare a moleculelor de oxigen variază între circa 100 și 700 m/s; de aceea se consideră, de obicei, o viteză medie de 425 m/s. Viteza medie de mișcare a moleculelor de hidrogen este 1 692 m/s.

Din cauza agitației moleculare se produc ciocniri între molecule. S-a calculat că, în condiții normale (la temperatura de 0°C și presiunea de 760 mm Hg), în medie, numărul de ciocniri pe secundă ale unei molecule de hidrogen este 15 100 000 000, iar ale unei molecule de oxigen este 6 550 000 000.

Viteza de mișcare a moleculelor este influențată de temperatură, și anume ea crește o dată cu creșterea temperaturii.

Exemplu.

		-100°C	0°C	$+100^{\circ}\text{C}$
Viteza medie în m/s)	la hidrogen	1 354	1 692	1 987
	la oxigen	338	425	497

3. *Comprimarea.* Se știe că volumul unui gaz poate fi micșorat și prin presiune. Această micșorare nu se poate face însă pînă la infinit; comprimarea gazelor are o anumită limită peste care volumul gazului nu se mai poate micșora, oricare ar fi presiunea exercitată. Aceasta se datorește faptului că moleculele au volumul lor propriu, volum care este practic invariabil. În timpul comprimării are loc numai o micșorare a spațiilor intermoleculare, pînă în momentul cînd moleculele se ating între ele.

Dacă temperatura ar fi $6\,000^{\circ}\text{C}$, viteza de mișcare a moleculelor de hidrogen ar crește pînă la $8\,000\text{ m/s}$, iar la $20\,000^{\circ}\text{C}$, la $16\,000\text{ m/s}$.

În mod corespunzător, o dată cu scăderea temperaturii scade și viteza de mișcare a moleculelor. Se consideră că la $-273^{\circ}\text{C}^{1)}$ orice mișcare moleculară încetează.

Stările de agregare a materiei. Materia se poate prezenta sub trei stări de agregare : *solidă*, *lichidă* și *gazoasă*. Starea de agregare este determinată de doi factori :

— de tendința particulelor substanței de a se dispersa cît mai mult în spațiu ;

— de atracția reciprocă între particule, care duce la aglomerarea lor.

Că atare pot fi concepute două stări extreme în care se manifestă numai unul dintre acești factori (desigur că asemenea stări extreme sînt ideale). Astfel, dacă între diferite particule nu se exercită forțe de atracție reciprocă, atunci ele se pot mișca nestingherit în spațiu, mișcarea lor nefiind împiedicată. Este starea unei dezordini maxime, denumită stare de *gaz ideal*. Contrariul îl reprezintă sistemul în care nu există mișcare moleculară: particulele se găsesc în poziții anumite, stabilite de forțele de atracție ale particulelor vecine. Este starea unei ordini maxime, denumită starea de *solid ideal*.²⁾

Între cele două extreme sînt cuprinse toate substanțele cunoscute, care se împart în *solide*, *lichide* și *gaze*.

Această clasificare a stărilor de agregare poate fi explicată pornind de la premisa că starea de agregare rezultă din relația dintre agitația moleculară și atracția reciprocă dintre particule.

La gaze, forțele de atracție reciprocă între particule sînt foarte slabe, deci predomină agitația moleculară. De aceea, gazele nu au formă și volum anumit (acestea sînt hotărîte de forma și volumul spațiului în care gazul este închis).

La lichide, datorită forțelor de atracție reciprocă, moleculele se găsesc la o anumită depărtare între ele ; poziția lor nu este însă fixă. De aceea, lichidele au volum constant, dar formă variabilă (iau forma vasului în care se găsesc).

La solide, forțele de atracție reciprocă sînt atît de puternice, încît moleculele se găsesc la anumite distanțe și poziții în jurul cărora vibrează. De aceea, solidele au formă proprie și volum constant.

Trecerea unei substanțe dintr-o stare de agregare în alta este datorită modificării vitezei de mișcare a moleculelor și mărimii spațiilor intermoleculare. Astfel, prin ridicarea temperaturii unui solid, moleculele lui sînt agitate din ce în ce mai mult și vibrează din ce în ce mai intens, fără să se deplaseze însă din pozițiile lor fixe. La punctul de topire, agitația devine însă atît de puternică, încît moleculele își pot schimba locurile între ele,

¹⁾ Această temperatură se numește *zero absolut*. Temperaturile măsurate, în $^{\circ}\text{C}$, începînd de la zero absolut se numesc *temperaturi absolute* și se notează cu T ; ele se exprimă în grade Kelvin ($^{\circ}\text{K}$) (de $20^{\circ}\text{C} = 293^{\circ}\text{K}$).

²⁾ Starea de solid ideal este totdeauna asociată cu o anumită formă cristalină.

adică nu își mai mențin un aranjament regulat, fix. Prin urmare, punctul de topire al unei substanțe reprezintă momentul când, datorită încălzirii din exterior, cantitatea de căldură acumulată în substanță este suficient de mare ca să producă transformarea mișcării vibratorie a moleculelor în mișcare neregulată. *Substanța trece din stare solidă în stare lichidă.*

Când se ridică temperatura unui lichid, agitația moleculelor devine așa de puternică la un moment dat, încît forțele de atracție reciprocă care mențin moleculele la anumite distanțe între ele, slăbesc, o parte din molecule se desprind de celelalte și, în stare liberă, tind să ocupe spațiul pe care îl au la dispoziție, adică predomină agitația moleculară. *Substanța trece din starea lichidă în starea gazoasă.* Moleculele substanțelor în stare gazoasă, căutînd să ocupe spațiul care le stă la dispoziție, când întîlnesc în calea lor un obstacol, de exemplu peretele vasului în care se găsesc, se ciocnesc de acesta, exercitînd o presiune asupra peretelui. (Dacă volumul ocupat de un gaz se micșorează, moleculele acestuia vor lovi mai des peretele vasului și deci presiunea gazului crește.)

În mod similar, în urma scăderii temperaturii unui gaz, agitația moleculelor scade, forța de atracție reciprocă se intensifică, moleculele substanței se apropie între ele pînă la o anumită distanță, iar *substanța din starea gazoasă trece în starea lichidă.*

La o scădere și mai mare a temperaturii, agitația moleculelor slăbește din ce în ce mai mult, pînă cînd acestea ocupă poziții ordonate fixe, în jurul cărora vibrează: *substanța din starea lichidă a trecut în starea solidă.*

Definirea substanței simple și a substanței compuse prin existența atomilor și a moleculelor. Avînd în vedere că substanțele simple nu pot fi descompuse prin mijloace chimice în alte substanțe, înseamnă că *moleculele substanțelor simple sînt formate din o singură specie de atomi* (atomi ai aceluiasi element). De exemplu, molecula de hidrogen conține doi atomi numai de hidrogen; moleculele de clor conțin doi atomi numai de clor etc.

Teoria atomică și moleculară arată diferențierea între substanța simplă și element. De exemplu există o substanță simplă ale cărei molecule sînt formate din doi atomi de oxigen: este oxigenul. Dar mai există și o substanță simplă ale cărei molecule sînt formate din trei atomi, tot de oxigen: este ozonul, o substanță cu alte proprietăți decît oxigenul. Deci elementul oxigen poate exista în forma a două substanțe simple: oxigenul și ozonul.

Spre deosebire de substanțele simple, substanțele compuse, în urma unor reacții chimice, pot fi descompuse în substanțe simple. Aceasta înseamnă că *moleculele substanțelor compuse sînt alcătuite din mai multe specii de atomi* (atomi ai mai multor elemente). Astfel, prin descompunerea apei, ale cărei molecule conțin atomi de hidrogen și atomi de oxigen, rezultă atomii celor două elemente componente, care se unesc cîte doi și formează moleculele substanțelor simple: hidrogen și oxigen.

Cunoscînd aceste noțiuni se poate înțelege bine și noțiunea de substanță chimic pură.

Pînă acum s-a definit substanța chimic pură drept substanța care nu conține substanțe străine, adică are o compoziție calitativă și cantitativă constantă. Însă ca o substanță să aibă o compoziție calitativă și cantitativă constantă, ea trebuie să fie perfect identică în orice punct al masei ei. Aceasta înseamnă că *moleculele unei substanțe pure trebuie să aibă aceeași compoziție atomică, adică trebuie să fie identice*. De exemplu, pentru ca apa să fie chimic pură, ea trebuie să conțină în toată masa ei numai molecule de apă.

Masă atomică și masă moleculară. Moleculele, ca și atomii, fiind particule de materie, au masă¹⁾. În unitatea obișnuită de măsură a masei — gramul — masa unui atom de hidrogen este $1,673 \cdot 10^{-24}$ g (adică 0,000 000 000 000 000 000 001 673 g), a unui atom de oxigen $26,557 \cdot 10^{-24}$ g, a unui atom de uraniu $392 \cdot 10^{-24}$ g.

Deoarece masele absolute ale atomilor sînt greu de utilizat, din motive practice s-a considerat drept unitate de măsură a masei atomice, adică *unitatea de masă atomică*, care se notează prescurtat *amu*, a 1/16 parte din masa atomului de oxigen. Valoarea ei în grame este deci $1,65979 \cdot 10^{-24}$ g (de unde $1 \text{ g} = 6,025 \cdot 10^{23} \text{ amu}$).

În acest caz, masa atomului de hidrogen este 1,008, a atomului de sulf 32,066, a atomului de uraniu 238,07.

În 1961, s-a convenit însă să se adopte o scară de masă atomică luînd ca bază masa atomică a unuia din izotopii carbonului, anume izotopul ^{12}C , unitatea de masă atomică fiind considerată a 1/12 parte din masa atomică a acestui izotop.

Deci *masa atomică a unui element* este numărul care arată de cîte ori atomul elementului respectiv este mai greu decît a 1/12 parte din masa izotopului ^{12}C , adică *este raportul dintre masa atomică a elementului respectiv și 1/12 parte din masa atomică a izotopului ^{12}C* .

Pe această bază masa atomică a hidrogenului este 1,00797, a oxigenului 15,9994, a sulfului 32,064, a uraniului 238,03²⁾.

Masa unei molecule este egală cu suma maselor atomilor componenți. Astfel, molecula de hidrogen fiind formată din doi atomi de hidrogen, masa ei este $2 \cdot 1,008 = 2,016 \text{ amu}$; molecula de apă fiind formată din doi atomi de hidrogen și un atom de oxigen, masa ei este $(2 \cdot 1,008) + 16,000 = 18,016 \text{ amu}$.

Deci *masa moleculară a unei substanțe* este numărul care arată de cîte ori o moleculă din acea substanță este mai grea decît a 1/12 parte din

¹⁾ Se obișnuiește încă, să se folosească în loc de *masă atomică*, respectiv *moleculară*, noțiunea de *greutate atomică*, respectiv *moleculară*. Or, se știe că masa este măsura cantității de materie dintr-un corp dat. Ea rămîne aceeași, indiferent unde și în ce condiții există corpul. Greutatea se schimbă cu locul de pe suprafața pămîntului, întrucît ea este o măsură a atracției pămîntestii pentru materia conținută într-un corp dat: greutatea este produsul dintre masă și accelerație. Variația de la un loc la altul a distanței dintre centrul pămîntului și un corp anumit de pe suprafața lui cauzează o variație proporțională în greutatea corpului, ca urmare a legii atracției universale.

Deci chimistul lucrează de fapt cu masa și nu cu greutatea.

²⁾ În practică se folosesc valori rotunjite.

masa izotopului ^{12}C , adică este raportul dintre masa moleculară a substanței respective și a $1/12$ parte din masa atomică a izotopului ^{12}C . Astfel, 2,016 reprezintă masa moleculară a hidrogenului, 18,016 masa moleculară a apei, 17,032 masa moleculară a amoniacului.

Atom-gram și moleculă-gram. Masa atomică și masa moleculară reprezintă numai un raport între două mase, sînt numere fără dimensiuni, adică nu se exprimă în unități de măsură. Dacă se consideră însă, un număr de grame egal cu masa atomică a unui element, de exemplu 1,008 g hidrogen, 16,0 g oxigen, 35,45 g clor etc., aceste cantități se numesc *atom-gram*.

Deci, un atom-gram reprezintă cantitatea dintr-un element a cărei masă, exprimată în grame, este numeric egală cu masa atomică a acelui element.

Tot așa, dacă se consideră din diferite substanțe, simple sau compuse, un număr de grame egal cu masa lor moleculară, de exemplu 2,016 g hidrogen, 32 g oxigen, 70,90 g clor, 17,032 g amoniac, aceste cantități sînt cunoscute sub numele de *moleculă-gram*.

Deci, o moleculă-gram, numită și un mol, reprezintă cantitatea dintr-o substanță (simplă sau compusă) a cărei masă, exprimată în grame, este numeric egală cu masa ei moleculară.

Legile chimiei explicate prin structura atomică și moleculară. Legile fundamentale ale chimiei, verificate și confirmate prin experiențe, își găsesc explicația teoretică în structura materiei. Astfel, *legea conservării masei materiei* arată că masa totală a substanțelor, rezultate dintr-o reacție chimică este egală cu masa totală a substanțelor care au reacționat. După cum se știe, într-o reacție chimică atomii din moleculele substanțelor reactante trec în moleculele produselor de reacție. Cum numărul atomilor care intră în reacție, cum și masa fiecărui atom, rămîn neschimbate, înseamnă că și masa tuturor atomilor, atît înainte, cît și după reacție, rămîne aceeași. Așa se explică de ce masa totală a substanțelor reactante este egală cu masa totală a produselor reacției.

Conform *legii constantei compoziției*, fiecare substanță pură conține totdeauna aceleași elemente în același raport de masă, adică are totdeauna o compoziție calitativă și cantitativă constantă. Este cunoscut că molecula unei substanțe rezultă din unirea atomilor elementelor componente. Dar fiecare atom al unui element se unește totdeauna cu un număr de atomi definiți; de aceea, moleculele au o compoziție strict determinată. Întrucît toate moleculele unei substanțe au compoziția identică, adică se compun din aceleași numere de atomi ai fiecărui element component, și avînd în vedere că masa atomică a fiecărui element este constantă, înseamnă că și compoziția substanței date trebuie să fie constantă. De exemplu, o moleculă de apă este alcătuită din doi atomi de hidrogen și un atom de oxigen; deoarece masa atomică a hidrogenului este 1 și a oxigenului 16, înseamnă că raportul de mase între hidrogen și oxigen este 2 : 16, adică 1 : 8.

Tot așa, dacă două elemente pot forma între ele mai multe combinații, înseamnă că atomul unui element se poate combina cu un număr variat (1, 2, 3, ...) de atomi ai celuilalt element. La fel ca aceste cifre trebuie să se comporte însă între ele, și cantitățile de masă, fapt arătat de *legea*

proporțiilor multiple. Astfel, în cazul formării oxizilor de azot, ținând seamă că 1 atom de oxigen este de 1,142 ori mai greu decît un atom de azot, se observă că :

protoxidul de azot conține la 2 atomi azot 1 atom oxigen, adică la	
1 g azot	0,571 g oxigen ;
monoxidul de azot conține la 1 atom azot 1 atom oxigen, adică la	
1 g azot	1,142 g oxigen ;
trioxidul de azot conține la 2 atomi azot 3 atomi oxigen, adică la	
1 g azot	1,713 g oxigen ;
bioxidul de azot conține la 1 atom azot 2 atomi oxigen, adică la	
1 g azot	2,284 g oxigen ;
pentoxidul de azot conține la 2 atomi azot 5 atomi oxigen, adică la	
1 g azot	2,855 g oxigen.
Masele indicate se găsesc între ele în raporturile 1 : 2 : 3 : 4 : 5.	

Formule chimice. Compoziția unei substanțe se exprimă prin simbolurile chimice ale atomilor elementelor componente. De exemplu, o moleculă de oxid de mercur, fiind formată dintr-un atom de mercur și un atom de oxigen, are notația chimică HgO ; o moleculă de sulfură de fier, conținînd un atom de fier și un atom de sulf, are notația chimică FeS .

Dacă în molecula unei substanțe se găsesc mai mulți atomi din același element, atunci numărul de atomi din moleculă se notează cu o cifră, scrisă jos, la dreapta simbolului : un *indice*. (Indicele este totdeauna un număr întreg, deoarece la alcătuirea unei molecule intră numai un număr întreg de atomi.)

Reprezentarea prin simboluri chimice a compoziției unei substanțe constituie formula chimică a substanței respective.

Molecula hidrogenului fiind formată din doi atomi, are formula chimică H_2 .

Dacă trebuie arătat un număr de atomi distincți sau molecule distincte, atunci se scrie cifra respectivă, numită *coeficient*, înaintea notației chimice. De exemplu, doi atomi de hidrogen se notează 2H , iar două molecule de hidrogen 2H_2 (știind că molecula de hidrogen este formată din doi atomi).

Pe cînd simbolul chimic al unui element reprezintă numele elementului, un atom din acel element, o cantitate (de masă) din acel element, numeric egală cu masa lui atomică, formula chimică a unei substanțe indică o moleculă din substanța respectivă ¹⁾, elementele prezente în moleculă, numărul de atomi ai fiecărui element, cantitatea din acea substanță, numeric egală cu masa ei moleculară, compoziția gravimetrică a substanței.

De exemplu, formula H_2O arată că substanța este apa, molecula ei este formată din două elemente : hidrogen și oxigen, în moleculă există doi atomi de hidrogen și un atom de oxigen ; masa ei moleculară este : $2 \cdot 1 + 16 = 18$. Deoarece în molecula de apă la 2 părți de masă hidrogen, corespund 16 părți de masă oxigen, înseamnă că raportul masic între hidrogen și oxigen este 2 : 16, adică 1 : 8.

¹⁾ S-au subînțeles și substanțele care nu formează molecule propriu-zise (v. „Combinatii ionice“).

Formula care indică numai speciile de atomi ale elementelor componente și raportul numeric între acești atomi, fără a ține seamă de natura legăturilor dintre atomi, se numește formulă brută sau empirică.

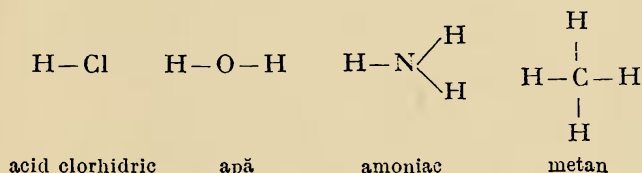
Formula brută nu dă totdeauna indicații precise asupra naturii combinației chimice. Foarte des există diferite substanțe care au aceeași formulă brută, dar care se deosebesc prin masa moleculară sau structura diferită a moleculei. *Formula care indică specia și numărul atomilor din fiecare element component din moleculă se numește formula reală sau moleculară.*

Formula reală poate fi identică cu formula empirică sau poate fi un multiplu de numere întregi al acesteia.

Pentru determinarea formulei reale a unei substanțe compuse trebuie să se cunoască, în afară de compoziția substanței, și masa ei moleculară. De exemplu, după raportul atomic 1 : 1 între conținutul de oxigen și hidrogen determinat la o substanță, formula empirică a substanței este HO ; masa corespunzătoare formulei HO este $1 + 16 = 17$. Masa moleculară reală a substanței este însă 34, adică de două ori mai mare. Aceasta înseamnă că formula reală a substanței necunoscute este H₂O₂. (Substanța respectivă este apa oxigenată.)

De multe ori, nici formula moleculară nu este suficientă pentru identificarea unei substanțe. Mai ales în cazul combinațiilor organice, unei anumite formule moleculare îi corespund mai multe combinații. Deosebiriile dintre proprietățile unor asemenea combinații se datoresc faptului că, în molecule, atomii sînt așezați diferit unii față de alții, adică moleculele au structuri diferite. *Formulele care reprezintă modul de legare a atomilor între ei în moleculă se numesc formule de structură.*

Exemple de formule de structură sînt :



Relații între valența unui element și formula combinațiilor sale. Cînd atomii se unesc între ei pentru a forma molecule, conform legii constanței compoziției, această unire se face totdeauna între un număr anumit de atomi. Astfel, la apă, H₂O, doi atomi de hidrogen sînt legați de un atom de oxigen ; la acidul clorhidric, HCl, un atom de hidrogen este legat de un atom de clor ; la amoniac, NH₃, trei atomi de hidrogen sînt legați de un atom de azot ; la metan, CH₄, patru atomi de hidrogen sînt legați de un atom de carbon. Din aceste exemple se observă că un atom de hidrogen nu poate lega mai mult de un atom de alt element, însă atomii diferitelor elemente pot lega 1, 2, 3 sau 4 atomi de hidrogen.

În unele substanțe hidrogenul poate fi înlocuit de alte elemente, și anume de metale. De exemplu, un atom de sodiu poate înlocui un atom de hidrogen din o moleculă de acid clorhidric și rezultă clorura de sodiu, NaCl ; un atom de zinc poate înlocui cîte un atom de hidrogen din două

molecule de acid clorhidric și rezultă clorura de zine, ZnCl_2 ; un atom de aluminiu poate înlocui câte un atom de hidrogen din trei molecule de acid clorhidric și rezultă clorura de aluminiu, AlCl_3 .

Proprietatea unui atom al unui element de a se combina cu un anumit număr de atomi ai altor elemente se numește valența acelui element.

Valența hidrogenului este considerată drept unitate. Ca urmare, valența unui atom al unui element este numărul atomilor de hidrogen (sau echivalenții lor) cu care se poate combina un atom din elementul respectiv.

După cum pot lega sau substitui 1, 2, 3, 4, . . . , 8, atomi de hidrogen, elementele se împart în: *monovalente, bivalente, trivalente, tetravalente, . . . , octavalente*. De exemplu, în molecula de acid clorhidric, HCl , atomul de clor este monovalent. Din formula moleculei de apă, H_2O , se constată că atomul de oxigen este bivalent. În molecula de amoniac NH_3 , atomul de azot este trivalent. Carbonul este tetravalent, ceea ce se observă din formula metanului, CH_4 .

Ținând seamă că echivalentul unui element reprezintă numărul care arată câte grame din acel element se combină cu 1,008 g hidrogen (sau 8 g oxigen), înseamnă că între valența, masa atomică și echivalentul unui element există următoarea relație :

$$\text{valența} = \frac{\text{masa atomică}}{\text{echivalent}}.$$

Regula valenței. Atomii dintr-o combinație nu au valențe libere; valențele atomilor componenți se saturează reciproc. Deci, numărul unităților de valență ale atomilor unui element trebuie să fie egal cu numărul unităților de valență ale atomilor celuilalt element. Astfel, în molecula de oxid de aluminiu, Al_2O_3 , aluminiul fiind un element trivalent, numărul unităților de valență a doi atomi de aluminiu este șase; oxigenul fiind un element bivalent, numărul unităților de valență a trei atomi de oxigen este tot șase.

Nu trebuie să se confunde numărul unităților de valență ale atomilor unui element dintr-o combinație cu valența acestui element. *Numărul unităților de valență ale atomilor unui element se obține înmulțind valența elementului cu numărul de atomi ai elementului din combinație* (în exemplul oxidului de aluminiu, Al_2O_3 , numărul unităților de valență ale aluminiului este șase, pe când valența aluminiului este trei).

Exemplu. Să se stabilească valența arsenului în compusul As_2O_5 , știind că oxigenul are valența doi.

Rezolvare. Avînd în vedere că în moleculă sînt cinci atomi de oxigen, înseamnă că numărul total al unităților de valență ale oxigenului este $5 \times 2 = 10$. Conform regulii valenței, și numărul total al unităților de valență ale arsenului este 10. Deoarece aceste unități de valență aparțin la doi atomi de arsen, înseamnă că fiecare atom are $10 : 2 = 5$ valențe. Prin urmare, arsenul în As_2O_5 este pentavalent.

Stabilirea formulei unei combinații după valența elementelor componente. Pe baza regulii valenței se poate stabili formula unei combinații formată din două elemente, atunci cînd se cunoaște valența lor.

Pentru aceasta se determină cel mai mic multiplu comun al numerelor care arată valențele elementelor respective (acesta reprezentînd numărul unităților de valență ale atomilor fiecărui element) și se împarte prin numărul care arată valența fiecărui element; cîtul reprezintă indicele elementului respectiv.

Exemplu. Să se stabilească formula oxidului de fosfor, știind că valența fosforului este 5 și a oxigenului 2.

R e z o l v a r e. Cel mai mic multiplu comun între 5 și 2 este 10.

Deci :

— numărul atomilor de fosfor este $10 : 5 = 2$;

— numărul atomilor de oxigen este $10 : 2 = 5$.

Prin urmare, formula oxidului de fosfor este P_2O_5 .

În general, în formula compuşilor formați din două elemente, indicele unui element este egal cu numărul care arată valența celuilalt element, și invers.

Relații între compoziția unei substanțe și formula ei. Cînd se cunoaște compoziția procentuală a unei substanțe, i se poate determina formula și, invers, cunoscînd formula unei substanțe, i se poate determina compoziția.

Stabilirea formulei unei substanțe după compoziția ei procentuală. Pentru a stabili formula unei substanțe cunoscînd compoziția ei procentuală (care se determină prin analiză), adică pentru a exprima această compoziție în atomi-gram, trebuie să se calculeze raportul în care se găsesc între ei atomii elementelor componente ale substanței. Pentru aceasta :

— se împart procente de masă, pentru fiecare element, la masa atomică a elementului respectiv;

— se determină raportul între cîturile rezultate, care au fost împărțite prin cîtul cel mai mic, și se obține numărul relativ de atomi ai fiecărui element component.

Exemplul 1. Să se stabilească formula substanței care conține 32,38 % sodiu, 22,57 % sulf și 45,05 % oxigen.

R e z o l v a r e. Pentru a cunoaște în ce raport se găsesc între ei atomii de sodiu, de sulf și de oxigen în molecula substanței trebuie întii să se determine numărul de atomi-gram respectivi, ceea ce se face împărțind valorile determinate prin analiză, la masele atomice ale sodiului (22,99), sulfului (32,06) și oxigenului (16) :

$$32,38 \text{ g sodiu conțin } \frac{32,38}{22,99} = 1,408 \text{ atomi-gram Na}$$

$$22,57 \text{ g sulf conțin } \frac{22,57}{32,06} = 0,704 \text{ atomi-gram S}$$

$$45,05 \text{ g oxigen conțin } \frac{45,05}{16} = 2,816 \text{ atomi-gram O}$$

Raportul între componente este $1,408 : 0,704 : 2,816$, adică $2 : 1 : 4$. Așadar, în compoziția substanței există doi atomi de sodiu, la un atom de sulf și la patru atomi de oxigen. Deci formula substanței este Na_2SO_4 (este sulfatul de sodiu).

Exemplul 2. Să se stabilească formula substanței care conține 43,64 % oxigen și 56,36 % fosfor (masa atomică a fosforului este 30,97).

R e z o l v a r e. Se determină numărul de atomi-gram de oxigen și de fosfor :

43,64 g oxigen conțin $43,64/16 = 2,73$ atomi-gram O

56,36 g fosfor conțin $56,36/30,97 = 1,82$ atomi-gram P

Din raportul numărul de atomi de oxigen/numărul de atomi de fosfor = $2,73 : 1,82$ ar reieși, însă, că un atom de fosfor se combină cu $1\frac{1}{2}$ atomi de oxigen. Deoarece în compoziția unei molecule intră numai atomi întregi și cum $2,73 : 1,82$ este ca și $3 : 2$, înseamnă că doi atomi de fosfor se combină cu trei atomi de oxigen. Deci formula substanței este P_2O_3 (trioxidul de fosfor).

Exemplul 3. Să se stabilească formula substanței care conține 92,3 % carbon și 7,7 % hidrogen, știind că masa moleculară a substanței este 26.

R e z o l v a r e. Se determină numărul de atomi-gram de carbon și de hidrogen :

92,3 g carbon conțin $92,3/12 = 7,7$ atomi-gram C

7,7 g hidrogen conțin $7,7/1,008 = 7,7$ atomi-gram H

Din raportul $7 : 7$, adică $1 : 1$, ar rezulta că substanța are formula CH. Masa moleculară corespunzătoare formulei CH este $12 + 1 = 13$. Deoarece masa moleculară reală a substanței (26) este de două ori mai mare decât masa moleculară calculată (13), rezultă că formula reală a substanței este $(CH)_2$, adică C_2H_2 (acetilena).

Stabilirea compoziției procentuale a unei substanțe după formula ei.
Pentru a determina compoziția procentuală a unei substanțe se procedează astfel :

- se calculează masa moleculară a substanței ;
- se împarte masa atomică a fiecărui element (sau a multiplilor lui) prin masa moleculară a substanței și se înmulțește rezultatul obținut cu 100.

Exemplul 1. Să se calculeze compoziția procentuală a acidului sulfuric, H_2SO_4 .

R e z o l v a r e. Se calculează masa moleculară a acidului sulfuric, după formula lui chimică, H_2SO_4 , cunoscând masele atomice ale hidrogenului (1), oxigenului (16) și sulfului (32). Ea este $(2 \cdot 1) + 32 + (4 \cdot 16) = 98$.

Apoi se calculează procente componentelor :

- pentru hidrogen... $2 \cdot 1/98 = x/100$; de unde $x = 2 \cdot 1/98 \cdot 100 = 2,04\%$ H_2
- pentru sulf... $32/98 = y/100$; de unde $y = 32/98 \cdot 100 = 32,65\%$ S
- pentru oxigen... $4 \cdot 16/98 = z/100$; de unde $z = 4 \cdot 16/98 \cdot 100 = 65,31\%$ O_2

Așadar, acidul sulfuric conține : 2,04 % H_2 , 32,65 % S și 65,31 % O_2 .

Exemplul 2. Să se stabilească compoziția procentuală a fosfatului disodic, Na_2HPO_4 .

R e z o l v a r e. Se stabilește întâi masa moleculară a substanței : $(2 \cdot 23) + 1 + 31 + (4 \cdot 16) = 142$.

Apoi se calculează procente componentelor :

- pentru sodiu... $2 \cdot 23/142 = x/100$; de unde : $x = 2 \cdot 23/142 \cdot 100 = 32,40\%$ Na
- pentru hidrogen... $1/142 = y/100$; de unde $y = 1/142 \cdot 100 = 0,71\%$ H_2
- pentru oxigen... $4 \cdot 16/142 = z/100$; de unde $z = 4 \cdot 16/142 \cdot 100 = 45,07\%$ O_2

Așadar, compoziția procentuală a fosfatului disodic este : 32,40 % Na, 0,71 % H_2 , 21,82 % P și 45,07 % O_2 . (În acest exemplu, fosforul a fost calculat prin diferență până la 100.)

Din cele de mai sus rezultă că procentul unui element care intră în compoziția unei combinații cu formulă chimică cunoscută se poate determina cu relația :

$$X\% = \frac{n_x A_x}{M} \cdot 100$$

în care : X este procentul (de masă) al elementului x în combinație ;

n_x — numărul atomilor de element x în combinație ;

A_x — masa atomică a elementului x ;

M — masa moleculară a combinației (suma maselor atomice ale tuturor atomilor din moleculă).

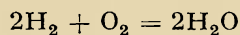
Ecuatii chimice. *Ecuatia chimică este o reprezentare a unei reacții chimice prin formule chimice. Ea arată :*

1. ce substanțe intră în reacție, adică *reactanții* ; 2. ce produse rezultă din reacție, adică *produsele de reacție* ; 3. numărul de molecule ale substanțelor care intră în reacție ; 4. numărul de molecule ale produselor care rezultă din reacție ; 5. proporțiile de mase (în unele reacții, de volume) în care substanțele reacționează pentru a da produse definite.

Ecuatia chimică este alcătuită din două părți, unite prin semnul egalității : în partea stîngă se notează formulele reactanților, iar în partea dreaptă, formulele produselor de reacție. Prin aceasta, ecuația chimică este expresia *calitativă* a unei reacții.

Conform legii conservării masei materiei, la reacțiile chimice, cîți atomi dintr-un element intră într-o reacție trebuie să fie cuprinși și în substanțele rezultate. Ecuatia chimică fiind o egalitate — exprimată în moli — între suma maselor reactanților și aceea a maselor produselor de reacție, este expresia *cantitativă* a unei reacții.

De exemplu, reacția de formare a apei, reprezentată prin ecuația :



arată că :

— prin unirea hidrogenului cu oxigenul rezultă apa (aceasta este expresia calitativă a reacției) ;

— în această reacție, două molecule de hidrogen combinîndu-se cu o moleculă de oxigen pentru a forma două molecule de apă, raportul de combinare între hidrogen și oxigen este 1 : 8 (în mase), respectiv 2 : 1 (în volume) (aceasta este expresia cantitativă a reacției).

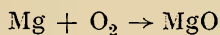
Stabilirea unei ecuații chimice. Pentru scrierea ecuațiilor chimice se dau următoarele recomandări :

— se scriu formulele substanțelor : în partea stîngă a ecuației, formulele reactanților, iar în partea dreaptă, formulele produselor de reacție (așa se reprezintă scheletul ecuației) ;

— se stabilesc raporturile de mase (sau de volume) între substanțele care iau parte la reacție, adică se echilibrează numărul atomilor elementelor, astfel încît numărul de atomi ai fiecărui element din substanțele reactante să fie egal cu numărul de atomi ai elementului respectiv din produsele de reacție (adică se calculează coeficienții, care se scriu apoi în fața formulelor corespunzătoare).

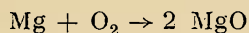
Exemplu. Să se stabilească ecuația formării oxidului de magneziu din magneziu și oxigen.

Întrucît molecula de magneziu este formată dintr-un singur atom și molecula de oxigen este formată din doi atomi, scheletul reacției este :

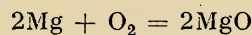


(Săgeata arată sensul reacției.)

Se verifică apoi numărul de atomi care intervin în reacție. Numărul de atomi de magneziu înainte și după reacție este același, unu. Numărul de atomi de oxigen în partea stângă este doi, iar în partea dreaptă este unu. Pentru ca numărul de atomi de oxigen să fie egal în ambele părți ale ecuației, trebuie să existe două molecule de oxid de magneziu; de aceea se scrie coeficientul 2 înaintea formulei oxidului de magneziu :



Cum însă coeficientul formulei oxidului de magneziu nu se referă numai la oxigen ci și la magneziu, înseamnă că și în partea stângă a ecuației trebuie să fie doi atomi de magneziu; de aceea se scrie și înaintea simbolului magneziului, din partea stângă a ecuației, coeficientul 2. Ecuația reacției este deci :



EXERCITII

1. Cite grame reprezintă : 2 atomi-gram sulf, 0,5 atomi-gram carbon, 1 atom-gram clor?
R : 64 g S; 6 g C; 17,7 g Cl.
2. Citi atomi-gram reprezintă : 12,1 g hidrogen, 160 g oxigen, 42 g azot?
R : 12 atomi-gram H; 10 atomi-gram O; 3 atomi-gram N.
3. Cite grame reprezintă : 1 mol Al_2O_3 ; 0,5 mol Na_2CO_3 ; 5 mol H_2SO_4 ?
R : 102 g Al_2O_3 ; 53 g Na_2CO_3 ; 490 g H_2SO_4 .
4. Citi moli se găsesc în 12,1 g hidrogen, 270 g apă, 85 g amoniac?
R : 6 mol H_2 ; 15 mol H_2O ; 5 mol NH_3 .
5. Cite grame hidrogen și clor se găsesc în 5 mol acid clorhidric?
R : 5 g H_2 ; 177,5 g Cl_2 .
6. Citi atomi-gram carbon se găsesc în 132 g bioxid de carbon?
R : 3 atomi-gram.
7. În ce cantitate de amoniac se găsesc 3 atomi-gram azot?
R : 3 mol, respectiv 51 g NH_3 .
8. Să se stabilească formulele compușilor care conțin : 71 % Ca și 29 % O_2 ; 50 % S și 50 % O_2 ; 27 % C și 73 % O_2 ; 40 % Ca, 12 % C și 48 % O_2 ; 57,5 % Na, 40 % O_2 și 2,5 % H_2 ; 18 % Ca, 32 % Cl și 50 % H_2O .
R : CaO ; SO_2 ; CO_2 ; CaCO_3 ; NaOH ; $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
9. Să se stabilească formulele substanțelor care conțin : S : O = 2 : 2; Ca : O = 5 : 2; C : H = 3 : 1.
R : SO_3 ; CaO ; CH_4 .
10. Să se stabilească formula moleculară a substanței care are compoziția : 85,7 % carbon și 14,3 % hidrogen, iar masa ei moleculară este 42.
R : C_3H_6 .
11. Prin arderea a 4 g dintr-o substanță alcătuită numai din carbon și hidrogen (hidrocarbură) rezultă 9 g H_2O și 11 g CO_2 . Care este formula substanței?
R : CH_4 .
12. Să se stabilească compoziția procentuală a substanțelor : H_3PO_4 ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
R : 3 % H_2 , 32 % P, 65 % O_2 ; 54 % Ca, 43 % O_2 , 3 % H_2 ; 25,5 % Cu, 12,8 % S, 25,7 % O_2 , 36 % H_2O .

4

LEGILE GAZELOR

Starea de agregare în care se găsește o substanță este dependentă de presiune, de volum și de temperatură. Aceste mărimi se numesc *variabile de stare*, întrucât folosesc la descrierea stării unei substanțe sau a unui amestec.

La o anumită cantitate de substanță, variabilele de stare sînt dependente între ele. De exemplu, cînd se încălzește un corp, el se dilată, adică volumul este o funcție de temperatură; dacă se mărește volumul unui gaz la temperatură constantă, înseamnă că presiunea se micșorează, deci este dependentă de volum. *Relația matematică a variabilelor de stare reprezintă ecuația termică de stare* a substanței respective. Astfel, dacă se notează presiunea cu p , volumul cu V și temperatura absolută cu T , atunci între aceste mărimi există relația funcțională :

$$f(p, V, T) = 0$$

de unde, de exemplu, presiunea se poate exprima ca funcție de volum și temperatură, adică $p = f(V, T)$.

La gaze, forțele de atracție reciprocă între particule sînt slabe. Din acest punct de vedere se face o deosebire între *gaze perfecte* sau *ideale* și *gaze reale*.

GAZE PERFECTE (ideale)

Prin gaze perfecte (ideale) se înțeleg gazele la care forțele de atracție reciprocă între particule pot fi considerate nule.

Pentru a cerceta ecuația termică de stare a gazelor perfecte se va considera constantă cîte una din variabilele de stare și se va studia dependența între celelalte două. Legile deduse astfel vor fi cuprinse apoi într-o lege generală.

Legea lui Boyle-Mariotte. Legea lui Boyle-Mariotte¹⁾ arată că : la temperatură constantă, volumul unei mase determinate de gaz este invers proporțional cu presiunea sub care se află gazul.

De exemplu, dacă se dublează presiunea exercitată asupra a 2 l gaz, volumul gazului descrește pînă la 1 l (fig. 8). Matematic, legea se scrie :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1},$$

sau

$$p_1 V_1 = p_2 V_2,$$

în care V_1 și p_1 reprezintă volumul și presiunea inițială a gazului, iar V_2 și p_2 , noul volum și noua presiune.

Deci, la temperatură constantă, produsul dintre presiunea și volumul unei mase anumite de gaz este constant :

$$pV = k; \quad k = \text{const.}$$

k este o constantă valabilă pentru o anumită temperatură (și anumită cantitate de gaz). Reprezentînd grafic dependența presiunii p de volumul V se obține pentru fiecare temperatură o hiperbolă echilaterală (fig. 9). Asemenea curbe se numesc *izoterme* (în lb. greacă : *isos* = egal, *thermos* = cald).

Legea lui Boyle-Mariotte are valabilitate în domeniul presiunilor nu prea mari și la temperaturi normale. La presiuni foarte înalte, toate gazele prezintă abateri de la această lege. Astfel, de exemplu, dacă la azot la presiunea de 1 At, produsul $pV = 1$, la 1 000 At, $pV > 2$, ceea ce dovedește o abatere de la comportarea de gaz perfect.

Exemplul 1. Cunoscînd că presiunea unui gaz, care ocupă un volum de 2,5 l, este egală cu 1,2 At, să se afle presiunea, dacă, fără a modifica temperatura, se comprimă gazul pînă la un volum de 1 l.

Rezolvare. Se aplică legea lui Boyle-Mariotte :

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

După datele problemei :

$$V_1 = 2,5; \quad p_1 = 1,2 \text{ At}$$

$$V_2 = 1; \quad p_2 = x \text{ At}$$

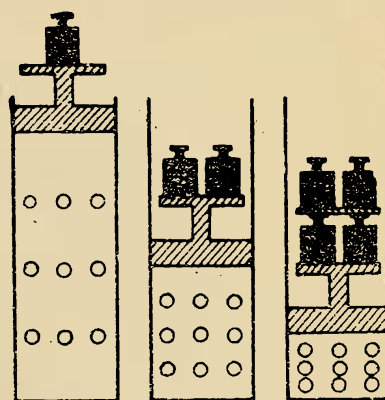


Fig. 8. Efectul presiunii asupra volumului unui gaz.

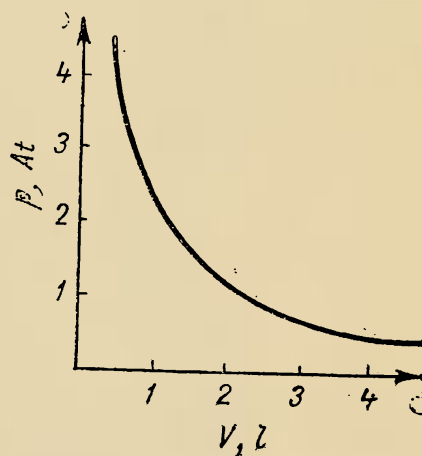


Fig. 9. Reprezentarea legii lui Boyle-Mariotte în diagrama $p-V$.

¹⁾ Deducerea acestei legi a fost făcută în mod independent de R. Boyle (1662) și E. E. Mariotte (1679).

se poate scrie :

$$1,2 \cdot 2,5 = x \cdot 1, \text{ de unde } x = 3.$$

Prin urmare, presiunea p_2 este 3 At.

Legea lui Gay-Lussac. Variația volumului unui gaz cu temperatura la presiune constantă este exprimată prin legea lui Gay-Lussac : *la presiune constantă, volumul unei mase determinate de gaz se mărește (sau se micșorează), pentru fiecare creștere (sau scădere) de 1°C , cu $1/273$ din volumul pe care îl ocupă la 0°C^1 .*

Valoarea $1/273$, mai exact $1/273,15$, se numește *coeficientul de dilatare termică* a gazelor ideale.

Notînd cu V_0 volumul gazului la 0°C , iar cu V_1 volumul pe care îl ocupă la temperatura t_1 , legea se poate scrie :

$$V_1 = V_0 + \frac{V_0}{273} t_1 = V_0 \left(\frac{273 + t_1}{273} \right).$$

Adoptînd notarea temperaturilor în grade Kelvin : $T = 273 + t$, legea lui Gay-Lussac poate fi exprimată într-o formă mai adecvată :

$$V_1 = V_0 \frac{T_1}{273}.$$

Deoarece $V_0/273$ are o valoare constantă pentru gazul respectiv, înseamnă că la o temperatură T_2 , volumul aceluiași gaz va fi :

$$V_2 = V_0 \frac{T_2}{273},$$

Așadar :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \text{ sau } \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}.$$

Deci, *la presiune constantă, volumul unei mase determinate de gaz variază direct proporțional cu temperatura absolută :*

$$\frac{V}{T} = k'; \quad k' = \text{const.}$$

Reprezentarea grafică a relației între volumul gazului și temperatură la presiune constantă este o dreaptă care intersectează ordonata într-un punct ce corespunde valorii V_0 . O asemenea dreaptă se numește *izobară* (în lb. greacă *barys* = greu).

¹⁾ Observația că volumul unui gaz variază nu numai cu presiunea, ci și cu temperatura, a fost făcută pentru prima dată de J. A. Charles (1787) și confirmată apoi de Gay-Lussac (1802), care a determinat și cantitățile cu care variază volumul unui gaz la schimbarea temperaturii. De aceea, legea respectivă se numește uneori și *legea lui Charles — Gay-Lussac*.

Pentru mase diferite de gaze rezultă o familie de drepte care intersectează ordonata în puncte diferite și se întâlnesc într-un punct pe abscisă, corespunzător la $t = -273^\circ\text{C}$ (fig. 10).

În mod analog, legea lui Gay-Lussac arată că: la volum constant, presiunea unui gaz crește (sau scade) pentru fiecare creștere (sau scădere) de 1°C , cu $\frac{1}{273}$ din presiunea pe care o are gazul la 0°C .

Așa, de exemplu, un gaz cu volumul de 273 ml la 0°C are volumul 274 ml la 1°C (și aceeași presiune), de 275 ml la 2°C , de 373 ml la 100°C etc.

Dacă se notează cu p_0 presiunea gazului la 0°C , iar cu p_1 presiunea gazului la temperatura t_1 , această lege se poate scrie:

$$p_1 = p_0 + \frac{p_0}{273} t_1 = p_0 \left(\frac{273 + t_1}{273} \right).$$

Raționînd în modul arătat mai sus, se ajunge la relația:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \text{ sau } \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}.$$

Deci, la volum constant, presiunea unei mase determinate de gaz variază direct proporțional cu temperatura absolută:

$$\frac{p}{T} = k''; \quad k'' = \text{const.}$$

Reprezentarea grafică a relației dintre presiunea gazului și temperatura la volum constant este

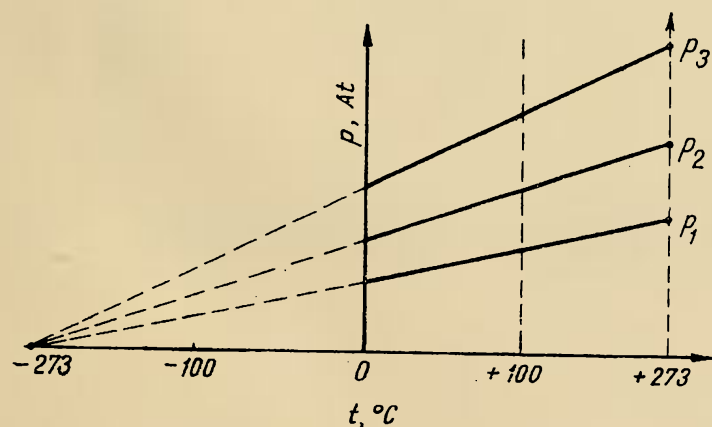


Fig. 11. Reprezentarea grafică a variației presiunii unui gaz în funcție de temperatură (la volum constant).

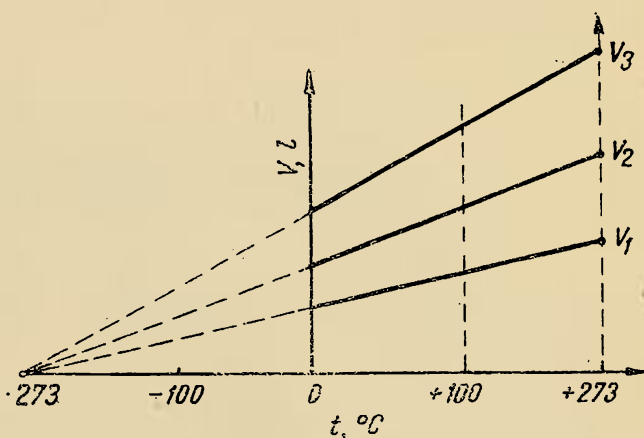


Fig. 10. Reprezentarea grafică a variației volumului unui gaz în funcție de temperatură (la presiune constantă).

o dreaptă care intersectează ordonata într-un punct ce corespunde valorii p_0 . O asemenea dreaptă se numește *izocoră* (în lb. greacă: *core* = spațiu).

Pentru mase diferite de gaze p_0 are valori diferite, iar izocorele sînt drepte care se întâlnesc într-un punct pe abscisă, corespunzînd la $t = -273^\circ\text{C}$ (fig. 11).

Exemplul 1. La temperatura de 17°C , o cantitate de gaz ocupă volumul de 500 ml. Ce volum va ocupa aceeași cantitate de gaz la 100°C , dacă presiunea rămîne neschimbată?

Rezolvare. Se aplică legea lui Gay-Lussac :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2},$$

După datele problemei :

$$V_1 = 500 \text{ ml}; T_1 = 273 + 17 = 290^{\circ}\text{K}$$

$$V_2 = x \text{ ml}; T_2 = 273 + 100 = 373^{\circ}\text{K}$$

se poate scrie :

$$\frac{500}{x} = \frac{290}{373}, \text{ de unde } x = 640.$$

Prin urmare, volumul V_2 este de 640 ml.

Exemplul 2. La 12°C presiunea gazului într-un vas închis este 750 mm Hg (750 torr). Care va fi presiunea gazului, dacă vasul se încălzește pînă la 30°C ?

Rezolvare. Se aplică legea lui Gay-Lussac :

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

După datele problemei :

$$p_1 = 750 \text{ mm Hg}; T_1 = 273 + 12 = 285^{\circ}\text{K}$$

$$p_2 = x \text{ mm Hg}; T_2 = 273 + 30 = 303^{\circ}\text{K}$$

se poate scrie :

$$\frac{750}{x} = \frac{285}{303}, \text{ de unde } x = 797.$$

Prin urmare, presiunea p_2 este 797 mm Hg.

Legea lui Avogadro. Cînd se combină un volum de hidrogen cu un volum de clor rezultă două volume de acid clorhidric; tot așa, cînd se combină două volume de hidrogen cu un volum de oxigen se obțin două volume de apă (vapori); prin combinarea a trei volume de hidrogen cu un volum de azot se obțin două volume de amoniac gazos. Se constată că volumele gazelor care se combină se găsesc între ele în raporturi de numere întregi și mici 1 : 1; 2 : 1; 3 : 1.

Tot așa și între volumul compușilor rezultați și volumul fiecăreia dintre componente există de asemenea un raport simplu 2 : 1; 2 : 2; 2 : 3, respectiv 2 : 1; 2 : 1; 2 : 1.

Studiind raporturile de combinare a volumelor în timpul reacțiilor chimice, între gaze, Gay-Lussac a stabilit (1808) că : *volumele a două gaze care se combină se află între ele, cum și față de volumul combinației rezultate din reacție, într-un raport de numere întregi și mici (legea volumelor constante).*

Comportarea gazelor la variații de presiune și temperatură cum și raportul de volume simple rezultate din reacțiile lor chimice a condus pe

A. Avogadro să enunțe (în 1811) ipoteza devenită ulterior lege : *volume egale de gaze diferite, în aceleași condiții de temperatură și presiune, conțin același număr de molecule*. Această lege arată că, dacă, de exemplu, la o anumită temperatură și presiune, un volum de hidrogen conține A molecule de hidrogen, un același volum de clor, la aceeași temperatură și presiune, conține tot A molecule de clor.

Cînd se combină un volum de hidrogen cu un volum egal de clor, înseamnă că toate moleculele din volumul de hidrogen se combină cu

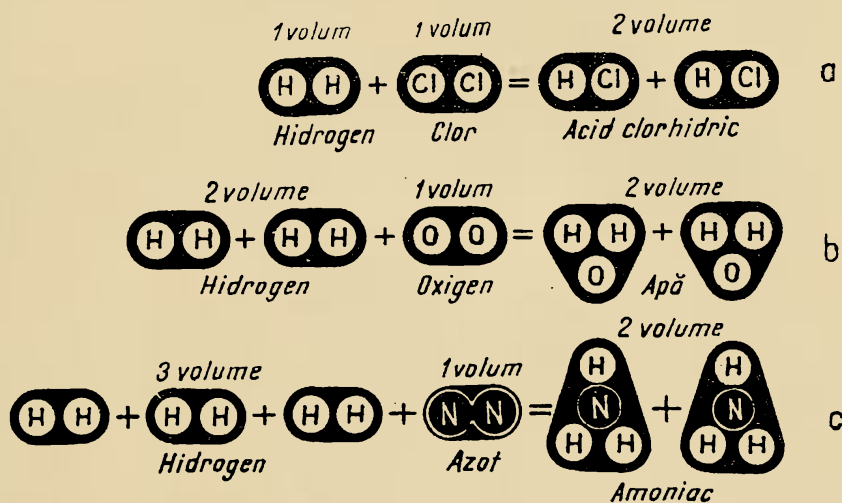


Fig. 12. Explicarea legii volumelor constante.

toate moleculele din volumul de clor și rezultă $2A$ molecule de acid clorhidric (fig. 12, a).

După legea lui Avogadro, la numere egale de molecule, volumele substanțelor gazoase corespunzătoare trebuie să fie egale, și deoarece la A molecule corespunde un volum, la $2A$ molecule trebuie să corespundă două volume. Așa se explică de ce acidul clorhidric ocupă două volume.

Cînd se combină două volume de hidrogen cu un volum de oxigen, reacția decurge între $2A$ molecule de hidrogen și A molecule de oxigen. Gazele avînd moleculele formate din doi atomi, în reacție $4A$ atomi de hidrogen se combină cu $2A$ atomi de oxigen. Deoarece o moleculă de apă conține doi atomi de hidrogen și un atom de oxigen, din reacție rezultă $2A$ molecule de apă (fig. 12, b).

În mod similar, cînd se combină trei volume de hidrogen cu un volum de azot, se combină $3A$ molecule de hidrogen cu A molecule de azot. Aceasta înseamnă că reacția are loc între $6A$ atomi de hidrogen și $2A$ atomi de azot. Deoarece o moleculă de amoniac este formată din trei atomi de hidrogen și un atom de azot, din reacție rezultă $2A$ molecule de amoniac, cărora le corespund două volume (fig. 12, c).

Prin urmare, cu ajutorul legii lui Avogadro, ținînd seamă de raportul de combinare, legea volumelor constante este verificată în întregime.

Determinarea numărului de atomi dintr-o moleculă de gaz. Din legea lui Avogadro rezultă o consecință foarte importantă, și anume că moleculele celor mai cunoscute gaze elementare, ca de exemplu hidrogenul, oxigenul, clorul, sînt biatomice. Raționamentul este următorul: dacă un volum de hidrogen reacționează cu un volum de clor pentru a forma două volume de acid clorhidric, înseamnă că fiecare moleculă a compusului trebuie să conțină cel puțin un atom de hidrogen și un atom de clor. Fiindcă două volume de acid clorhidric sînt obținute din un volum de hidrogen și un volum de clor concluzia este că fiecare moleculă de hidrogen sau de clor conține doi atomi.

Volum molar. Cu ajutorul legii lui Avogadro se poate determina volumul unei molecule-gram de gaz. Dacă volume egale de gaze diferite, luate în aceleași condiții de temperatură și presiune, conțin același număr de molecule, înseamnă că diferite gaze care conțin același număr de molecule, ocupă volume egale.

Ținînd seama că o moleculă-gram a unei substanțe (un mol) reprezintă cantitatea dintr-o substanță a cărei masă, exprimată în grame, este numeric egală cu masa ei moleculară, înseamnă că în molecula-gram a diferitelor

substanțe există același număr de molecule. Astfel, un mol de orice gaz conține $6,025 \cdot 10^{23}$ molecule. Acest număr se numește *numărul lui Avogadro* și se notează cu N^1). (El reprezintă totodată și numărul de atomi cuprinși într-un atom-gram).

Deoarece, după Avogadro, același număr de molecule într-un gram de gaz în condiții egale ocupă același volum, înseamnă că o moleculă-gram de gaz, care conține $6,025 \cdot 10^{23}$ molecule, ocupă același volum, independent de natura gazului.

Volumul ocupat de o moleculă-gram din orice gaz (la 0°C și 760 mm Hg) este de $22,414\text{ l}$. El se numește volum molar sau volum molecular.

Volumul molar a fost calculat din raportul dintre molecula-gram și densitatea gazelor. Cîteva exemple sînt date în tabela 1.

Cunoscînd volumul molar al gazelor se pot rezolva problemele care se referă la relația între volumul și masa gazelor.

¹⁾ Numărul lui Avogadro a fost deseori denumit și *numărul lui Loschmidt*. Astăzi se înțelege însă prin constanta lui Loschmidt, L_0 , numărul de molecule într-un centimetru cub, adică N/V_0 . La gaze perfecte în stare normală $L_0 = 2,6872 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$.

Tabela 1

Volumul molar al cîtorva gaze				
Gazul	Molecula-gram g	Densi- tatea g/l	$\frac{\text{Mol}}{\text{Densitate}} = \text{Volum molar}$	
Hidrogen	2,016	0,0899	$\frac{2,016}{0,0899}$	$= 22,4\text{ l}$
Oxigen	32,000	1,429	$\frac{32,000}{1,429}$	$= 22,4\text{ l}$
Azot	28,013	1,2506	$\frac{28,013}{1,2506}$	$= 22,4\text{ l}$
Clor	70,906	3,214	$\frac{70,906}{3,214}$	$= 22,4\text{ l}$

Exemplul 1. Să se determine masa a 20 l clor în condiții normale (Masa moleculară a clorului este 70,906).

R e z o l v a r e. Știind că 1 mol de clor (70,906 g) ocupă un volum de 22,414 l, se poate scrie proporția :

$$\frac{22,414}{20} = \frac{70,906}{x},$$

de unde masa celor 20 l clor (adică x) este egală cu 63,4 g.

Exemplul 2. Ce volum ocupă, în condiții normale, 10 kg metan? (Masa moleculară a metanului este 16,043).

R e z o l v a r e. Știind că 1 mol de metan (16,043 g) ocupă volumul de 22,414 l, se poate scrie proporția :

$$\frac{22,414}{x} = \frac{16,043}{10\,000}$$

(10 kg metan = 10 000 g).

Deci volumul ocupat de 10 kg metan (adică x) este 14 000 l.

Ecuatia de stare a gazelor perfecte. Legea lui Boyle-Mariotte: $pV = k$, și legea lui Gay-Lussac: $\bar{V}/T = k'$, pot fi reunite într-o singură expresie. Pentru aceasta se consideră că gazul respectiv are inițial presiunea $p_0 = 1 \text{ At}$, $T_0 = 273^\circ\text{K}$ și volumul V_0 . (Aceste condiții se numesc normale.¹⁾)

Dacă, menținând presiunea constantă, gazul se încălzește la temperatura T , volumul va crește de la V_0 la V_t :

$$V_t = \frac{V_0}{T_0} T. \quad (1)$$

Dacă menținând acum temperatura constantă, se mărește presiunea gazului de la p_0 la p , volumul va crește de la V_t la V :

$$p_0 V_t = p V \quad (2)$$

Introducând valoarea lui V_t din relația (1), rezultă :

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p V}{T} \quad (3)$$

Deoarece în partea stîngă a relației sînt numai mărimi constante, înseamnă că și partea dreaptă trebuie să fie constantă, adică :

$$\frac{pV}{T} = k. \quad (4)$$

Dacă se aplică relația (4) la un mol al unui gaz, care, conform legii lui Avogadro, are un volum constant V , rezultă că :

$$\frac{pV}{T} = R^2) \quad (5)$$

¹⁾ Prin condiții normale se înțelege temperatura de 0°C și presiunea de 760 mm Hg.

²⁾ S-a ales pentru constantă notația R după numele lui A. V. Regnault, fizico-chimist francez.

Constanta R este independentă de natura gazului; ea se numește *constanta gazelor perfecte* (sau, mai simplu, *constanta gazelor*). Expresia :

$$pV = RT$$

se numește *ecuația de stare a gazelor perfecte*.

Dacă n molecule-gram de gaz ocupă volumul V , atunci 1 mol va ocupa volumul V/n . Ecuația de stare a gazelor perfecte devine atunci :

$$p \frac{V}{n} = RT,$$

sau

$$pV = nRT. \quad (6)$$

Numărul n de molecule-gram este însă egal cu raportul dintre masa m a gazului, exprimată în grame, și valoarea masei lui moleculare, M , adică :

$$n = \frac{m}{M}.$$

Înlocuind aceasă relație în formula de mai sus, se obține expresia :

$$pV = \frac{m}{M} RT. \quad (7)$$

Valoarea constantei gazelor. După definiția generală :

$$R = \frac{pV}{nT},$$

constanta gazelor are dimensiunile : presiune · volum / temperatură · nr. de moli.

Dimensiunile *presiunii* fiind : forță · (suprafață)⁻¹, adică forță · (lungime)⁻², *volumul* avînd dimensiunile (lungime)³ și *temperatura* fiind exprimată în grade, rezultă :

$$R = \frac{\text{forță} \cdot (\text{lungime})^{-2} \cdot (\text{lungime})^3}{\text{grade} \cdot \text{nr. de moli}} = \frac{\text{forță} \cdot \text{lungime}}{\text{grade} \cdot \text{nr. de moli}}$$

Deoarece produsul forță · lungime reprezintă energie, rezultă că :

$$R = \frac{\text{energie}}{\text{grade} \cdot \text{nr. de moli}},$$

adică dimensiunile constantei gazelor sînt : *energie · grd⁻¹ · mol⁻¹*.

Cum energia poate fi exprimată în diferite moduri, R poate avea diferite valori numerice.

Pentru *energia exprimată în litri · atmosfere*. Cînd volumul este exprimat în litri și presiunea în atmosfere, energia este 1 · At. Pentru 1 mol de gaz ($n = 1$), care la presiunea de 1 At și temperatura de 273,16°K ocupă volumul de 22,414 l, constanta R are valoarea :

$$R = \frac{pV}{T} = \frac{1 \cdot 22,414}{273,16}$$

$$R = 0,082 \text{ l} \cdot \text{At} \cdot \text{grd}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Pentru energia exprimată în ergi. Cînd presiunea este dată în dyn pe cm^2 ($1 \text{ At} = 1,0132 \cdot 10^6 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$), constanta R are valoarea :

$$R = 8,3170 \cdot 10^7 \text{ erg} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Pentru energia exprimată în calorii. Ținînd seamă că 1 cal este echivalent cu $4,187 \cdot 10^7$ erg, rezultă :

$$R = 1,987 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Determinarea masei moleculare a gazelor. Masa moleculară a unui gaz poate fi determinată prin mai multe metode.

a) *Calcularea masei moleculare a unui gaz cu ajutorul densității.* După legea lui Avogadro, volume egale de diferite gaze, considerate la aceeași presiune și temperatură, conțin un număr egal de molecule. Prin urmare, raportul dintre masele unor volume egale de gaze este egal cu raportul dintre masele moleculare respective. De exemplu, dacă se notează masa volumului unui gaz A cu G_A și masa aceleiași volum a unui gaz B cu G_B , masele moleculare ale acestor gaze fiind M_A și M_B se poate scrie :

$$\frac{G_A}{G_B} = \frac{M_A}{M_B}.$$

Dar raportul dintre masa unui gaz și masa aceleiași volum de alt gaz, considerat la aceeași temperatură și presiune, reprezintă densitatea primului gaz față de al doilea. Prin urmare :

$$\frac{G_A}{G_B} = d,$$

în care d reprezintă densitatea gazului A față de gazul B . Deci :

$$\frac{M_A}{M_B} = d,$$

de unde :

$$M_A = d M_B.$$

Aceasta înseamnă că masa moleculară a unei substanțe gazoase este egală cu densitatea ei luată în raport cu altă substanță gazoasă, înmulțită cu masa moleculară a acesteia din urmă.

Densitatea unei substanțe gazoase se determină, de obicei, în raport cu aerul, dar mai ales în raport cu hidrogenul. Masa moleculară a hidrogenului este 2,016. Aerul fiind de 14,38 ori mai greu decît hidrogenul, masa lui moleculară medie ¹⁾ poate fi considerată : $2,016 \cdot 14,38 = 28,99$.

În acest caz, formulele pentru determinarea maselor moleculare sînt :

$$M = 2,016 d_H$$

$$M = 28,99 d_{\text{aer}}$$

¹⁾ În cazul aerului nu este vorba de o masă moleculară propriu-zisă, deoarece aerul este un amestec.

Exemplu. Cîți atomi alcătuiesc molecula vaporilor de fosfor, dacă densitatea vaporilor săi față de aer este 4,27? (Masa moleculară a fosforului este 30,98).

R e z o l v a r e. Întîi se determină masa moleculară a fosforului cu formula :

$$M = 28,99 \cdot d_{aer}$$

$$M = 28,99 \cdot 4,27 = 123,92.$$

Numărul de atomi rezultă din raportul între masa moleculară și masa atomică :

$$\text{Nr. atomi} = \frac{M}{A} = \frac{123,92}{30,98} = 4.$$

Deci molecula vaporilor de fosfor este alcătuită din patru atomi.

b) *Calcularea masei moleculare a unui gaz din volumul molar.* Ținînd seamă că în condiții normale o moleculă-gram de gaz ocupă un volum de 22,414 l, înseamnă că înmulțind masa unui litru de gaz cu 22,414 se obține masa unui mol din acel gaz.

Exemplul 1. Știind că 1 l oxigen cîntărește, în condiții normale, 1,429 g, să se determine masa moleculară a oxigenului.

R e z o l v a r e.

$$M = 1,429 \cdot 22,414 = 32.$$

Deci masa moleculară a oxigenului este 32.

Exemplul 2. Știind că, în condiții normale, 250 ml gaz cîntăresc 0,3125 g, să se determine masa moleculară a gazului.

R e z o l v a r e.

$$\frac{0,250}{22,414} = \frac{0,3125}{M}, \text{ de unde } M = 28.$$

Deci masa moleculară a gazului este 28.

c) *Calcularea masei moleculare a unui gaz din ecuația de stare a gazelor.* Din ecuația de stare a gazelor ideale :

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

se poate stabili valoarea masei moleculare :

$$M = \frac{mRT}{pV}.$$

Exemplul 1. Să se determine masa moleculară a unui gaz, știind că la temperatura de 20°C și presiunea de 2 At, 0,3 l gaz cîntăresc 0,8 g.

R e z o l v a r e. Se determină M din ecuația de stare a gazelor :

$$M = \frac{mRT}{pV},$$

în care se înlocuiesc valorile date în problemă :

$$m = 0,8 \text{ g}; R = 0,082 \text{ l} \cdot \text{At/grd}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}; T = 273 + 20 = 293^\circ\text{K}; p = 2 \text{ At}; V = 0,3 \text{ l}.$$

Rezultă :

$$M = \frac{0,8 \cdot 0,082 \cdot 293}{2 \cdot 0,3} = 32.$$

Deci masa moleculară a gazului este 32.

Exemplul 2. Să se determine masa moleculară a unui gaz, știind că la temperatura de 39°C și presiunea de 741 mm Hg, 640 ml din acest gaz cântăresc 1,73 g.

R e z o l v a r e. Se determină masa moleculară M din ecuația de stare a gazelor :

$$M = \frac{mRT}{pV},$$

în care se înlocuiesc valorile date în problemă :

$$m = 1,73 \text{ g}; T = 273 + 39 = 312^\circ\text{K}; p = 741 \text{ mm Hg}; V = 640 \text{ ml}.$$

Ținând seamă că $p_0 = 760 \text{ mm Hg}$, $V_0 = 22\,414 \text{ ml}$ și $T_0 = 273^\circ\text{C}$, valoarea lui R este :

$$R = \frac{760 \cdot 22\,414}{273} = 62\,400 \text{ ml} \cdot \text{mm Hg} \cdot \text{grd}^{-1}$$

Rezultă :

$$M = \frac{1,73 \cdot 62\,400 \cdot 312}{741 \cdot 640} = 71.$$

Deci gazul are masa moleculară 71.

Amestecuri de gaze perfecte. În mod obișnuit, în practică se lucrează nu numai cu un singur gaz, ci cu amestecuri de diferite gaze. (De exemplu, aerul este un amestec de azot, oxigen, bioxid de carbon și gaze rare). Pentru astfel de amestecuri de gaze, *J. Dalton* (1801) a enunțat legea : *dacă se amestecă mai multe gaze la aceeași temperatură și aceeași presiune, volumul total este egal cu suma volumelor parțiale :*

$$V = V_1 + V_2 + V_3 \dots$$

Deoarece toate componentele amestecului se comportă ca gaze perfecte, se poate aplica fiecăruia din gaze ecuația de stare a gazelor perfecte. Prin însumare se obține :

$$p(V_1 + V_2 + V_3 \dots) = (n_1 + n_2 + n_3 \dots) RT = nRT$$

unde $n_1 + n_2 + n_3 + \dots = n$, adică numărul total de moli din amestecul de gaz.

Presiunea pe care o exercită fiecare gaz în parte, dintr-un amestec de gaze, se numește *presiune parțială*. Ea este egală cu presiunea pe care ar exercita-o fiecare gaz dacă singur ar ocupa întregul volum V :

$$(p_1 + p_2 + p_3 \dots) V = (n_1 + n_2 + n_3 \dots) RT$$

adică :

$$PV = (n_1 + n_2 + n_3 \dots) RT = nRT.$$

Presiunea totală a unui amestec de gaz este egală cu suma presiunilor parțiale.

Divizînd relația $p_1V = n_1RT$ (aplicată la un gaz cu presiunea p_1 și cu numărul de moli n_1), cu $PV = nRT$, rezultă :

$$p_1 = \frac{n_1}{n} P.$$

În mod similar, pentru un gaz cu presiunea p_2 rezultă :

$$p_2 = \frac{n_2}{n} P.$$

Fracțiile n_1/n , n_2/n etc., se numesc fracțiile molare ale gazului respectiv. *Fracția molară a unui constituent dintr-un amestec (gazos, lichid, solid) se definește ca raportul între numărul de moli al fiecărui component și numărul total de moli din amestec.* Deci, notînd cu x fracția molară, relația de mai sus se poate scrie :

$$p_1 = x_1P; p_2 = x_2P; \text{ etc.}$$

În mod similar :

$$v_1 = x_1V; v_2 = x_2V; \text{ etc.}$$

Prin urmare, cunoscînd fracția molară a unui component din un amestec de gaze perfecte, se poate calcula presiunea parțială (sau volumul parțial) a oricărui component din amestec :

$$x_1 = \frac{p_1}{P} = \frac{v_1}{V}.$$

Exemplu. Într-un recipient s-au colectat 60 ml azot peste apă, la 760 mm Hg și 20°C. (Deci, folosind ca lichid de închidere apa, azotul colectat conține o cantitate oarecare de vapori de apă.) Știind că presiunea vaporilor de apă la 20°C este de 17,5 mm Hg, să se calculeze volumul de azot existent în recipient.

Rezolvare. Se calculează volumul parțial al azotului din fracțiile molare :

$$\frac{v_1}{V} = \frac{p_1}{P}, \text{ adică } v_1 = \frac{p_1}{P} V$$

cu valorile date :

$$P = 760 \text{ mm Hg}; p_1 = (760 - 17,5) \text{ mm Hg}; V = 60 \text{ ml};$$

Rezultă :

$$v_1 = \frac{(760 - 17,5) \cdot 60}{760} = 58,6 \text{ ml}$$

Deci volumul de azot este 58,6 ml.

GAZE REALE

Legile gazelor perfecte au fost deduse din teoria cinetică pe baza a două presupuneri importante, și anume : 1) volumul moleculelor este neglijabil în comparație cu volumul total de gaz ; 2) moleculele nu exercită atracție între ele.

Orice gaz care manifestă abatere de la aplicarea ecuației de stare a gazelor perfecte $p\tilde{V} = nRT$ este un gaz real.

Pentru a adapta ecuația legii gazelor perfecte la comportarea gazelor reale, trebuie să se țină seamă de forțele de atracție și de respingere dintre molecule.

Pentru gazele reale, *I. D. van der Waals* (1873) a stabilit o relație care reprezintă o modificare a ecuației de stare a gazelor perfecte. Modificarea se manifestă la presiune și volum :

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT.$$

Termenul a/V^2 este o corecție care ține seamă de forțele de atracție reciprocă dintre molecule. Această corecție acționează ca un fel de presiune care comprimă gazul. Ea se numește *presiune internă* sau *presiune de coeziune* și mărimea ei este invers proporțională cu pătratul volumului. Termenul a este o constantă de proporționalitate și caracterizează proprietatea de atracție reciprocă a moleculelor gazului. Termenul b este tot o constantă și reprezintă corecția care ține seamă de volumul efectiv al moleculelor și de respingerea reciprocă între molecule. El este cunoscut drept *covolum* și reprezintă cel mai mic volum care poate fi realizat la comprimarea unui gaz (adică atunci când forțele de atracție și de repulsie sînt echivalente). Covolumul este aproximativ egal cu de patru ori volumul efectiv al moleculelor.

Ecuația lui van der Waals are valabilitate limitată ; pentru calcule mai exacte ea trebuie lărgită prin introducerea de alți factori.

La temperaturi obișnuite, influența termenului a/V^2 este dominantă la presiuni joase, în timp ce influența termenului b este dominantă la presiuni înalte.

La presiuni foarte scăzute, unde V are valoare mare, atât a/V^2 , cât și b sînt mici în comparație cu p , respectiv P ; în acest caz, ecuația van der Waals se reduce la ecuația gazelor perfecte $pV = RT$. Prin urmare, în aceste condiții toate gazele reale se supun legilor gazelor perfecte.

În consecință, aceste legi pot fi considerate ca reprezentînd comportarea limitată a gazelor la presiuni infinit de mici.

Interpretarea, pe bază chimică, a acestui rezultat este că la presiuni joase, în unitatea de volum există atît de puține molecule, încît forța de atracție între ele poate fi neglijată ; de asemenea, volumul gazului este

atît de mare încît volumul moleculelor este comparativ neglijabil. Prin urmare, gazul real se comportă ca și cînd ar fi alcătuit din molecule care nu se atrag reciproc, adică la fel ca un gaz perfect.

EXERCITII

1. Un recipient cu capacitatea de 30 l se umple cu un gaz la 10°C și 100 At. Dacă se evacuează din recipient 500 l gaz (la 10°C și 1 At), care va fi presiunea gazului rămas în recipient?
R : 83,3 At.
2. Dintr-un tub, în care se găsesc inițial 12 kg azot la 150 At, se scoate o cantitate de gaz, astfel încît presiunea în tub scade la 30 At. Ce cantitate de azot a rămas în tub?
R : 2,4 kg azot.
3. Se încălzește (la presiunea normală) un volum de 200 ml gaz de la 20 la 30°C. Ce volum va ocupa gazul respectiv?
R : 207 ml.
4. Menținînd volumul constant, cu cît crește presiunea unui gaz la o încălzire de la 20 la 100°C?
R : 1,27 ori.
5. Masa atomică a cuprului este 63,54. Folosind numărul lui Avogadro, să se calculeze greutatea, în grame, a unui atom de cupru.
R : $1,05 \cdot 10^{-23}$ g.
6. Cîți moli de gaz vor ocupa, în condiții normale, 112 l?
R : 5 mol.
7. Să se determine numărul de molecule care se găsesc în 1 l oxigen, în condiții normale.
R : $2,7 \cdot 10^{22}$ molecule.
8. Să se determine masele gazelor, care în condiții normale ocupă volumele : 11,2 l oxigen, 2,24 l bioxid de sulf, 44,8 l clor.
R : 16 g O₂ ; 6,4 g SO₂ ; 142 g Cl₂.
9. Să se determine masa unui litru de metan, în condiții normale, știind că masa lui moleculară este 16.
R : 0,71 g.
10. Cît cîntărește 1 m³ aer, în condiții normale, știind că masa moleculară medie a aerului este 29?
R : 1,295 kg.
11. Ce volum ocupă, în condiții normale, 1 kg acetilenă, a cărei masă moleculară este 26?
R : 861 l.
12. Știind că densitatea unui gaz față de aer este 1,65, să se determine masa moleculară.
R : 47,85.
13. Să se determine masa moleculară a unui gaz, știind că, în condiții normale, 364 ml gaz cîntăresc 0,445 g.
R : 28.
14. Să se determine masa moleculară a unui gaz, știind că 624 ml gaz, la 17°C și 780 mm Hg, cîntăresc 1,56 g.
R : 58.
15. Să se calculeze cantitatea de oxigen din 1 m³ aer (care conține 21 % volume oxigen) la 170°C și 752 mm Hg.
R : 279 g.
16. Știind că aerul conține 21% volume oxigen, să se determine presiunea parțială a oxigenului în condiții normale.
R : 159,6 mm Hg.
17. Într-un recipient cu capacitatea de 5 l s-au introdus 3 l N₂ la 1 At, 4 l CO₂ la 2 At, și 5 l H₂ la 3 At. Care este presiunea totală a amestecului de gaze?
R : 5,1 At.

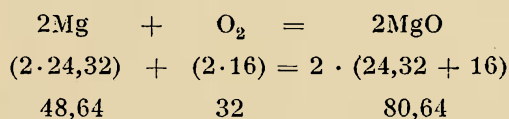
5

CALCULE STOECHIMETRICE

Stoechiometria se ocupă cu stabilirea raporturilor cantitative dintre componentele unor combinații sau unor reacții chimice. Ea se bazează pe teoria atomică a materiei și deci pe legile fundamentale ale chimiei.

Astfel, cunoscând ecuația chimică a unei reacții, cum și masele moleculare ale substanțelor care iau parte la reacție, se pot calcula proporțiile (de mase sau de volume) între reactanții și produsele de reacție (deoarece, conform legii proporțiilor definite, substanțele care reacționează între ele trebuie să se găsească în proporții constante).

Exemplu. În cazul formării oxidului de magneziu din magneziu (masa atomică 24,32) și oxigen (masa atomică 16) se poate scrie :



Dacă s-ar lua mai mult de 48,64 părți (de masă) magneziu pentru aceeași cantitate de oxigen, excesul nu ar intra în reacție. Tot așa, dacă s-ar lua mai puțin magneziu, o parte din oxigen ar rămâne nefolosită și s-ar obține, respectiv, mai puțin oxid de magneziu.

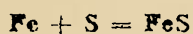
Pentru rezolvarea problemelor de stoechiometrie trebuie :

- să se scrie corect ecuația reacției ;
- să se stabilească raporturile de mase între substanțele care iau parte la reacție ;
- să se formuleze proporțiile necesare din care să se determine valorile căutate.

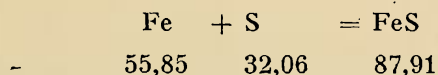
Exemplul 1. Ce cantitate de sulfură de fier se obține din 50 kg pilitură de fier?

Rezolvare. Se recomandă respectarea următoarelor reguli :

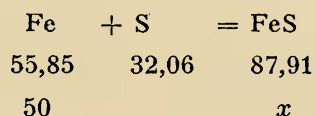
1. Se scrie ecuația reacției :



2. Sub fiecare formulă sau simbol se scrie masa pe care o reprezintă, adică datele stoechiometrice :



3. Sub formulele substanțelor se mai notează cantitățile de substanțe date în problemă, iar cu x , cantitatea de substanță care trebuie determinată :



4. Se scriu proporțiile respective :

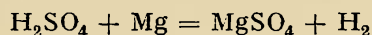
Raportul dintre cantitatea de fier (50 kg) și cantitatea de sulfură de fier (x kg) trebuie să fie egal cu raportul dintre 55,85 părți de masă Fe și 87,91 părți de masă FeS :

$$\frac{50}{x} = \frac{55,85}{87,91}, \text{ de unde } x = 78,7.$$

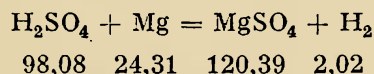
Deci, cu 50 kg pilitură de fier se prepară 78,7 kg sulfură de fier.

Exemplul 2. În urma reacției între acid sulfuric și magneziu s-au format 36 g sulfat de magneziu. Câte grame de magneziu și de acid sulfuric au fost necesare pentru reacție?

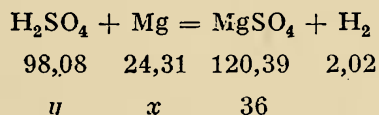
Rezolvare 1. Se scrie ecuația reacției între acidul sulfuric și magneziu :



2. Sub fiecare formulă se scrie masa moleculară a substanței respective :



3. Sub formulele substanțelor se notează cantitățile de substanțe date în problema respectivă, iar cu x și y , cantitățile care trebuie determinate :



4. Se scriu proporțiile masice respective :

a) cantitatea de Mg, adică x grame, se găsește în același raport față de 36 g MgSO_4 ca și 24,31 : 120,39 :

$$\frac{x}{36} = \frac{24,31}{120,39}, \text{ de unde } x = 7,2.$$

Prin urmare, s-au consumat 7,2 g magneziu.

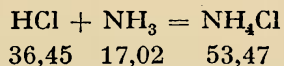
b) cantitatea de H_2SO_4 , adică y grame, se găsește în același raport față de 36 g MgSO_4 , ca și 98,08 : 120,39 :

$$\frac{y}{36} = \frac{98,08}{120,39}, \text{ de unde } y = 29,4.$$

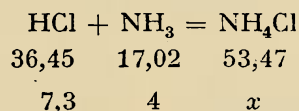
Prin urmare, s-au consumat 29,4 g acid sulfuric.

Exemplul 3. Câte grame de clorură de amoniu rezultă când se amestecă 7,3 g acid clorhidric cu 4 g amoniac? Reacția este totală sau rămâne un gaz în exces, și, în acest caz, cât anume?

R e z o l v a r e. 1. Se scrie ecuația reacției și se notează masele moleculare ale substanțelor respective :



2. Se notează apoi datele problemei :



3. Se cercetează dacă datele problemei sînt în același raport ca și cantitățile stoechiometrice ale reacției, adică dacă $7,3 : 4$ este identic cu $36,45 : 17,02$.

Avînd în vedere că $7,3 : 4$ este mai mic decît $36,45 : 17,02$, înseamnă că nu se consumă tot amoniacul (4 g), ci o cantitate mai mică. Notînd cu a cantitatea necesară de amoniac :

$$\frac{36,45}{17,02} = \frac{7,3}{a}$$

rezultă :

$$a = \frac{17,02 \cdot 7,3}{36,45} = 3,4.$$

Prin urmare, ca să reacționeze cu 7,3 g acid clorhidric, sînt necesare 3,4 g amoniac. Cantitatea de clorură de amoniu rezultată este :

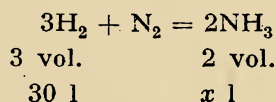
$$7,3 + 3,4 = 10,7 \text{ g NH}_4\text{Cl},$$

iar excesul de amoniac :

$$4 - 3,4 = 0,6 \text{ g NH}_3$$

Exemplul 4. Cîți litri de amoniac se formează cînd 30 l hidrogen se combină cu azot (ambele gaze se găsesc în aceleași condiții de temperatură și de presiune).

R e z o l v a r e. Problema se rezolvă ca și problemele referitoare la mase :



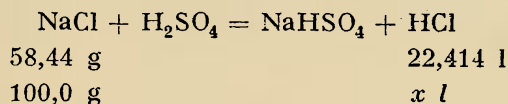
Se stabilește proporția :

$$\frac{3}{30} = \frac{2}{x}, \text{ de unde } x = 20.$$

Prin urmare, se formează 20 l amestec.

Exemplul 5. Cîți litri de acid clorhidric (în condiții normale) pot fi obținuți din 100 g NaCl, prin acțiunea acidului sulfuric?

R e z o l v a r e. Pe baza reacției :



se stabilește proporția :

$$\frac{58,44}{100} = \frac{22,414}{x}, \text{ de unde } x = 38,3.$$

Deci se vor obține 38,3 l acid clorhidric.

Exemplul 6. Câți litri de bioxid de carbon (în condiții normale) se obțin prin descompunerea termică a 5 kg piatră de var, care are puritatea 80 %?

Rezolvare. 1. Se calculează întâi cantitatea efectivă de CaCO_3 care se găsește în cele 5 kg piatră de var:

$$\begin{array}{rcl} 100 \text{ kg piatră de var} & \dots & 80 \text{ kg CaCO}_3 \\ 5 & \text{,,} & \text{,,} & \text{,,} & x \end{array}$$

de unde $x = 4 \text{ kg (4 000 g) CaCO}_3$.

2. Se rezolvă apoi problema pe calea cunoscută:

$$\begin{array}{rcl} \text{CaCO}_3 & = & \text{CaO} + \text{CO}_2 \\ 100,08 \text{ g} & & 22,414 \text{ l} \\ 4 000 \text{ g} & & x \text{ l} \end{array}$$

Din această proporție rezultă: $x = 896 \text{ l CO}_2$.

Exemplul 7. Ce cantitate de carbonat de magneziu tehnic cu puritatea de 90 % produce, prin descompunere termică, 112 l CO_2 (în condiții normale)?

Rezolvare. 1. Se calculează întâi cantitatea de MgCO_3 pur, necesar obținerii 112 l CO_2 :

$$\begin{array}{rcl} \text{MgCO}_3 & = & \text{MgO} + \text{CO}_2 \\ 84,2 \text{ g} & & 22,414 \text{ l} \\ x \text{ g} & & 112 \text{ l} \end{array}$$

de unde $x = 420 \text{ g MgCO}_3$ pur.

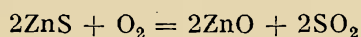
2. Se calculează apoi cantitatea de MgCO_3 , tehnic corespunzător celor 420 g MgCO_3 pur:

$$\begin{array}{rcl} 90 \text{ MgCO}_3 \text{ pur} & \dots & 100 \text{ g MgCO}_3 \text{ tehnic} \\ 420 \text{ g} & & x \text{ g} \end{array}$$

de unde $x = 467 \text{ g MgCO}_3$ tehnic.

Exemplul 8. Ce cantitate de oxid de zinc rezultă prin prăjirea a 100 kg blendă (ZnS), dacă pierderile din cursul fabricației sînt de 15 %, adică randamentul de fabricație este 85 %?

Rezolvare. 1. Se calculează întâi cantitatea de ZnO care ar rezulta prin prăjirea a 100 kg ZnS , dacă nu ar avea loc pierderi:



adică:

$$\begin{array}{rcl} \text{ZnS} & \dots & \text{ZnO} \\ 97,43 \text{ g} & & 81,37 \text{ g} \\ 100 \text{ kg} & & x \text{ kg} \end{array}$$

de unde $x = 83,7 \text{ kg}$.

2. Se calculează apoi cantitatea efectivă de ZnO , ținînd seamă de randament.

Dacă în loc de 100 kg ZnO se obțin 85 kg ZnO , în loc de 83,7 kg ZnO se obțin x kg ZnO de unde $x = 71,1 \text{ kg ZnO}$.

EXERCII

1. Cîte grame de carbon și câți litri de hidrogen (în condiții normale) se obțin prin descompunerea termică a 1 m³ metan?

R : 535 g C și 2 000 l H_2 .

2. Ce cantitate de sulf este conținută în 1 t pirită pură? Dar în 1 t pirită cu puritatea de 75%?

R : 533 kg; 400 kg.

3. Ce cantitate de zinc este necesară în reacția cu acidul clorhidric pentru a prepara 10 l hidrogen (în condiții normale) dacă pierderile sînt 5 %?

R : 28,6 g Zn.

4. Ce cantitate de CaCO_3 este necesară pentru ca prin disociere termică să se obțină 100 l CO_2 la 27°C și 5 At?

R : 2,03 kg CaCO_3 .

6

STRUCTURA ATOMULUI

DOVEZI CĂ ATOMUL ESTE UN SISTEM COMPLEX

Vechea concepție că atomul ar fi indivizibil și indestructibil era valabilă pentru calcularea maselor atomice și moleculare, a volumului molar, a numărului lui Avogadro, dar nu pentru explicarea unor fenomene ca : descărcări electrice prin gaze, transformări radioactive, spectre luminoase etc. Aceasta a fost posibilă abia la sfârșitul secolului trecut, pe bază de dovezi experimentale.

Trecerea electricității prin gaze. În condiții normale, aerul sau chiar alte gaze nu conduc curentul electric. Astfel, dacă se aplică o diferență de potențial, de aproximativ 10 000 V, la doi electrozi metalici de la capetele unui tub de sticlă închis, în care se găsește aer, nu se observă o trecere a curentului electric. Dacă se reduce însă presiunea aerului din interiorul tubului, începe trecerea curentului electric, uneori însoțită de efecte luminoase. Astfel, micșorînd presiunea din tubul de sticlă sub 1 mm Hg, apar benzi luminoase care devin din ce în ce mai slabe pe măsură ce presiunea scade. La un vid sub 0,01 mm Hg, benzile luminoase dispar ; în schimb, sticla tubului capătă o fluorescență verzuie.

Fluorescența este datorită lovirii pereților de sticlă de către particule emise de catod. Aceste particule, care formează razele catodice, sînt încărcate negativ, fapt demonstrat de *J. Perrin* (1895) și de *J. J. Thomson* (1897) pe cale experimentală.

Perrin a așezat în lungul tubului de sticlă un ecran fluorescent, pentru a urmări traiectoria fasciculului de raze catodice ieșite printr-o fantă (fig.13).

Traiectoria fasciculului apare luminoasă pe ecran ; ea este rectilinie între cei doi electrozi. Apropiînd de tub un magnet, astfel încît liniile de forță ale cîmpului magnetic să fie perpendiculare pe fasciculul de raze, el a observat că acestea deviază. După direcția în care au fost deviate, s-a dovedit că razele catodice sînt formate din particule cu sarcină electrică negativă. *G. S. Stoney* (1891) a numit aceste particule *electroni*.

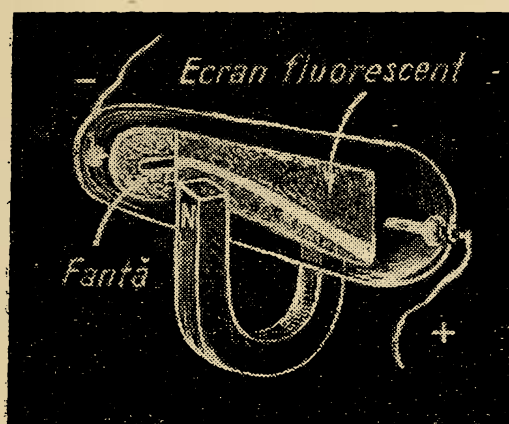


Fig. 13. Aparat pentru demonstrarea sarcinii negative a razelor catodice.

Raportul între sarcina și masa electronului. Folosind un dispozitiv în care razele catodice sînt supuse simultan unui cîmp magnetic și unui cîmp electric, *J. J. Thomson*, a reușit să determine viteza electronilor. Din devierile suferite atît în cîmp magnetic cît și în cîmp electric ale unui fascicul de electroni accelerați, el a dedus viteza razelor catodice și de aici raportul între sarcina electronică e și masa m a unui electron. Din valoarea constantă găsită pentru e/m , independent de natura gazului prezent în tubul de descărcare sau de materialul din care este confecționat catodul, el a tras concluzia că elec-

tronii au sarcină negativă și sînt constituenții fundamentali ai materiei. Electronii se notează cu e (sau e^-).

Sarcina electrică a electronului. Dintre cercetătorii care s-au ocupat cu stabilirea sarcinii electrice a electronilor trebuie menționat *R. A. Millikan* (1913). El a pulverizat ulei în spațiul unui recipient termostatat (fig. 14) se găseau două plăci ale unui condensator. Placa superioară era prevăzută cu o deschidere prin care trec picăturile de ulei în spațiul dintre plăcile

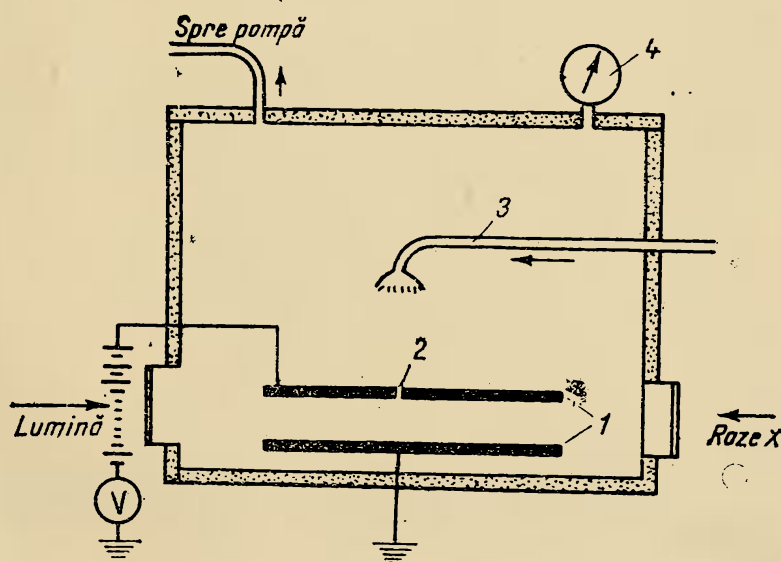


Fig. 14. Aparat pentru determinarea sarcinii electronului :
1 — plăcile condensatorului; 2 — orificiu; 3 — pulverizator; 4 — manometru.

condensatorului. Ceața de picături de ulei și aer a fost iradiată cu un fascicul de raze X; aerul s-a ionizat, iar ionii formați s-au unit cu picăturile de ulei, transmitîndu-le sarcina lor electrică. Millikan a urmărit apoi cu

un microscop căderea picăturilor și a măsurat viteza căderii lor sub acțiunea cîmpului gravitațional. După aceea, supunînd plăcile condensatorului unei diferențe de potențial între 5 000 și 10 000 V, a observat cum unele picături continuă să cadă ca și înainte, pe cînd altele își schimbă viteza — rămîn suspendate — sau sînt chiar atrase de placa superioară, încărcată pozitiv. Din viteza de cădere, v_1 , a unei picături sub acțiunea gravitației și din viteza ei de ridicare v_2 , sub acțiunea cîmpului electric de forță X , rezultă :

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{m_p \gamma}{X e_n - m_p g},$$

unde m_p este masa unei picături de ulei și e_n — sarcina electrică purtată de picătură.

Repetînd încercările cu picături de dimensiuni diferite, Millikan a obținut pentru sarcina electrică valori care toate erau multipli de $4,8 \cdot 10^{-10}$ u. e. s.¹⁾. De aici el a dedus că această valoare reprezintă cea mai mică sarcină electrică pe care o poate avea o picătură de ulei. Cum însă o picătură de ulei nu se poate uni decît cu cel puțin un electron, înseamnă că sarcina minimă a unei picături reprezintă însăși sarcina unui electron.

Determinări ulterioare au confirmat că electronul este particula elementară de electricitate negativă, avînd sarcina de $4,8027 \cdot 10^{-10}$ u. e. s.

Masa electronului. După lucrări recente, masa electronului este $9,1082 \cdot 10^{-28}$ g, ceea ce corespunde cu $1/1837$ din masa atomului de hidrogen. *Raza electronului* este de $2,8177 \cdot 10^{-13}$ cm.

Existența electronilor dovedește că există particule mai mici decît atomul ; deci atomul nu mai poate fi considerat cea mai mică particulă de materie.

Descoperirea razelor X. În anul 1895, *W. K. Roentgen* a observat că dacă în calea razelor catodice, produse într-un tub de sticlă cu vid înaintat, se introduce o placă metalică, de exemplu de platină, numită anticatod, aceasta emite și alte radiații. Aceste radiații au mare putere de pătrundere, pot impresiona plăci fotografice acoperite cu hîrtie neagră, produc fluorescența anumitor săruri (ca de exemplu silicațul de zinc) și pot ioniza gaze ; ele nu sînt influențate de cîmpurile electrice sau magnetice, deci nu au sarcină electrică. Aceste radiații au fost numite *raze X* sau *raze Roentgen*.

Ca și radiațiile luminoase, razele X sînt vibrații electromagnetice, dar cu lungimi de undă mult mai mici ($0,05 - 20 \text{ \AA}$). În clasificarea radiațiilor după frecvența lor, ele sînt situate între razele ultraviolete și radiațiile γ provenite la dezintegrările radioactive (fig. 15).

Descoperirea razelor pozitive (canal). În anul 1886, *E. Goldstein* a observat că dacă într-un tub de descărcări electrice se folosește drept catod un disc perforat, la presiuni nu prea joase se formează radiații colorate care se propagă prin orificiile catodului în direcție opusă anodului. Aceste

¹⁾ Unitatea electrostatică în sistemul CGS (u. e. s.) reprezintă sarcina care respinge cu forța de 1 dyn, o sarcină echivalentă aflată în vid la 1 cm distanță ; $3 \cdot 10^9$ unități electrostatice reprezintă un coulomb (1 C).

raze anodice, numite și *raze canal*, sînt formate din ioni încărcăți pozitiv ai metalului prezent în anod; ele sînt deviate de un cîmp magnetic în mod invers razelor catodice.

Studiul acestor raze are mare însemnătate pentru cunoașterea structurii atomice. Întrucît particulele încărcate pozitiv se datoresc unor cedări de electroni din atomul inițial, neutru, înseamnă că în acest atom există

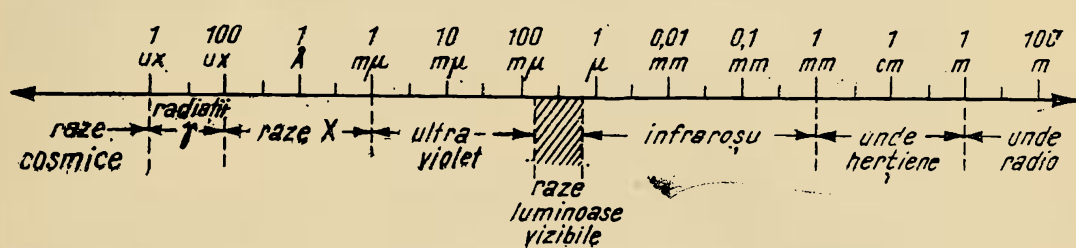


Fig. 15. Clasificarea radiațiilor după lungime de undă.

particule cu sarcini pozitive și electroni (adică particule cu sarcini negative).

Descoperirea radioactivității. În urma descoperirii razelor X s-a presupus că fluorescența unor minerale s-ar datora acestor raze. *H. Becquerel* a observat, însă, în 1896, că mineralele și compușii care conțin uraniu, chiar dacă nu sînt fluorescente, emană radiații invizibile care descarcă un electroscope, străbat diferite substanțe și impresionează o placă fotografică acoperită, proprietăți asemănătoare razelor X.

Astăzi se cunosc și alte elemente care au proprietatea de a emana spontan radiații. *Proprietatea unor elemente de a emana spontan radiații a fost numită radioactivitate, iar elementele respective, radioactive.*

Radioactivitatea este un proces în care nucleele atomice se dezintegrează spontan.

Radiația emanată de un element radioactiv este independentă de forma sub care se găsește elementul, și anume dacă este ca substanță simplă sau combinație. Dezintegrarea radioactivă se produce de la sine; ea nu poate fi accelerată, nici întârziată prin obișnuitele metode fizice sau chimice. În timpul dezintegrării se eliberează energie; de exemplu, prin dezintegrare 1 g Ra eliberează circa 140 cal/h. (v. „Radioactivitatea naturală”).

Fenomene ca: descărcări electrice prin gaze rarefiate, existența razelor X, existența razelor canal, radioactivitatea, dovedesc că atomul nu are o structură unitară, ci este format din particule mai mici.

STRUCTURA ATOMULUI

Ipoteza lui Thomson. Prima ipoteză asupra structurii atomului a fost emisă în 1904 de către *J. J. Thomson*. Bazîndu-se pe observația că proprietățile electronilor sînt aceleași, indiferent de substanța și de condițiile de obținere, el a presupus că atomul trebuie să fie format dintr-o sferă uni-

formă de electricitate pozitivă, în care se găsesc încorporați un număr de electroni, așa încît, în întregime, atomul este neutru din punct de vedere electric.

Teoria lui Rutherford. Cîțiva ani mai tîrziu (1918), *E. Rutherford* a propus teoria nucleară ca explicare a structurii atomice. În emiterea teoriei sale, el s-a bazat pe observații experimentale. În acest scop a proiectat un fascicul de radiații α (provenite de la o substanță radioactivă) pe o foaie subțire de metal și a observat scintilațiile pe un ecran fluorescent. El a constatat că o mare parte din particulele α au străbătut foaia de metal, continuîndu-și traiectoria în linie dreaptă; altele au fost deviate mai mult sau mai puțin sau chiar întoarse din drumul lor (fig. 16).

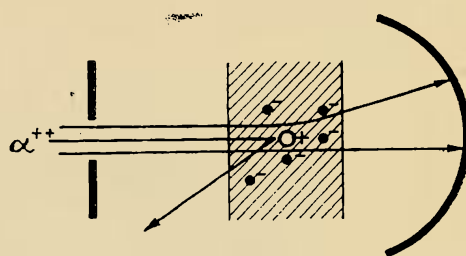


Fig. 16. Experiența lui Rutherford.

Interpretarea dată de Rutherford acestor observații a fost următoarea: continuarea traiectoriei în linie dreaptă a unora dintre particulele α dovedește că acestea nu au întîlnit alte particule cu sarcină electrică, adică au străbătut un spațiu liber. Devierea puternică și chiar întoarcerea din drum a altor particule dovedește că acestea au întîlnit particule cu sarcini electrice pozitive, care le-au respins, conform legii lui Coulomb. Însă, pentru ca particulele α , care sînt particule relativ grele, să fie deviate din drumul lor, trebuie ca particulele pe care le întîlnesc să aibă mai multe sarcini pozitive concentrate într-un singur loc.

Ca urmare, Rutherford a enunțat concluziile cercetărilor sale potrivit cărora atomul este format dintr-un nucleu central în care este concentrată electricitatea pozitivă a atomului, iar în jurul nucleului se găsesc electroni repartizați în spațiul corespunzător volumului atomic. Calcule efectuate au arătat că raza nucleului atomic este de $10^{-13} - 10^{-12}$ cm, deci de același ordin de mărime ca un electron. Raza atomului este de ordinul 10^{-8} , deci de 100 000 ori mai mare decît raza nucleului. Volumul electronilor și al nucleului reprezintă aproximativ 10^{-12} din volumul efectiv al atomilor.

Electronii se rotesc cu o viteză extraordinar de mare în jurul nucleului, astfel încît forța centrifugă se opune puterii de atracție electrostatică a nucleului; în modul acesta electronii rămîn la o distanță anumită de nucleu. Prin urmare, în întregime, atomul poate fi comparat cu sistemul planetar, în care soarele este reprezentat prin nucleu, iar planetele prin electroni.

Modelul planetar a contribuit mult la înțelegerea structurii atomului chiar dacă la început nu se cunoșteau numărul și distribuția electronilor, cum și a sarcinilor pozitive în nucleu. Din măsurarea deviațiilor suferite de particulele α la trecerea lor prin foițe metalice s-a dedus că numărul de sarcini ale nucleului (Z) este aproximativ egal cu jumătate din masa atomului (numai la elemente cu masă atomică mică) și că numărul de electroni ce înconjoară nucleul trebuie să fie egal cu numărul de sarcini pozitive ale nucleului (pentru electroneutralitatea atomului). De aceea, cunoscînd

sarcina nucleară se poate determina numărul de electroni care înconjoară nucleul.

Modelul atomic al lui Rutherford nu putea explica însă anumite proprietăți ale elementelor, de exemplu în ce mod electronii sînt grupați în jurul nucleului atomic. De asemenea nu poate da explicații cu privire la proprietatea atomului de a emite, în anumite situații, spectre discontinue. Conform teoriilor electrodinamicii clasice, cînd o sarcină electrică (deci și un electron) efectuează o mișcare de rotație, ea pierde o parte din energie, pe care o cedează sub formă de radiații. Ar urma deci ca electronul, emițînd radiații luminoase, să piardă din energia sa și să se apropie tot mai mult de nucleu, rotindu-se în spirală, pînă ce se va ciocni de nucleu. Conform acestei concepții, s-ar distruge însă structura atomului, fapt care contrazice realitatea. Pe de altă parte, prin apropierea lui de nucleu, electronul ar trebui să se rotească cu o viteză tot mai mică și deci lungimea de undă a radiațiilor emise de el să se schimbe în mod continuu. Ca urmare ar trebui să se obțină un spectru continuu, ceea ce de asemenea nu este în concordanță cu realitatea.

Spectre. Dacă un fascicul de lumină solară este trecut printr-o prismă de sticlă, el este descompus în radiații componente monocromatice: roșu, portocaliu, galben, verde, albastru, indigo, violet, formînd un *spectru continuu*. Formarea spectrului se datorește faptului că lumina albă este compusă din radiații de culori diferite, fiecare de anumite lungimi de undă, λ (respectiv anumite frecvențe ν); străbătînd prisma de sticlă, ele sînt refractate în mod diferit, și anume mai puțin radiațiile roșii și mai puternic cele violet (fig. 17).

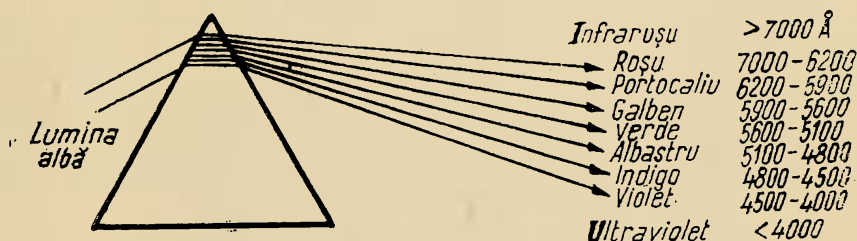


Fig. 17. Descompunerea luminii solare printr-o prismă de sticlă.

Aparatul cu care se studiază spectrele luminoase se numește *spectroscop*. El are o scară gradată în angströmi sau în microni, cu ajutorul căreia se pot identifica și măsura diferitele lungimi de undă ale radiațiilor din spectrele luminoase, care apar ca linii colorate diferite după lungimea lor de undă.

Pe lângă radiațiile vizibile, adică cu lungimi de undă între 4 000 și 7 000 Å, spectrul luminii solare mai cuprinde radiații infraroșii, care au lungimi de undă mai mari de 7 000 Å, și radiații ultraviolete, care au lungimi de undă mai mici de 4 000 Å.

Spectre de emisie. În afară de spectrul solar se cunosc și spectre produse de alte izvoare luminoase. Astfel cînd unele substanțe sînt încălzite pînă la incandescență, atomii lor emit radiații de lungimi de undă definite. Spectrul produs de radiația provenită de la orice sursă emițătoare, constituie un *spectru de emisie*.

Spectrele de emisie pot fi continue sau discontinue.

Spectrele continue sînt formate dintr-o succesiune continuă de radiații monocromatice de diferite lungimi de undă. Ele se produc de către orice corp (solid, lichid sau gaz sub presiune înaltă) în stare de incandescență (de exemplu filamentul unui bec).

Spectrele discontinue sînt alcătuite din linii sau benzi strălucitoare de diferite culori, distanțate între ele, pe un fond întunecat.

Spectrele de linie sînt emise de gaze și vapori în stare de incandescență (la presiune apropiată de presiunea normală). Ele sînt produse de atomii liberi în stare gazoasă (*spectre atomice*). Fiecare linie din spectru, observată în spectroscop, este caracteristică pentru o anumită lungime de undă. De exemplu, lumina emisă de vaporii de sodiu prezintă în spectru o linie galbenă, cu $\lambda = 5892 \text{ \AA}$, care determină colorația galbenă caracteristică observată la evaporarea unei sări de sodiu în flacără. Tot așa, vaporii de potasiu prezintă în spectru o linie roșie ($\lambda = 7699 \text{ \AA}$), iar vaporii de litiu prezintă o linie roșie-portocalie ($\lambda = 6708 \text{ \AA}$) (fig. 18).

Spectrele de bandă sînt alcătuite de fapt din grupe sau benzi de linii foarte apropiate între ele. Asemenea spectre sînt produse de molecule (*spectre moleculare*).

Spectre de absorbție. Dacă se trece lumina cu spectru continuu prin vaporii incandescenti care conțin atomii unui element, se constată că în spectru apar linii întunecoase în direcția lungimilor de undă corespunzătoare liniilor luminoase din spectrul de emisie, caracteristice elementului respectiv (de exemplu la sodiu, apare o linie întunecoasă la $\lambda = 5892 \text{ \AA}$). Prin urmare, atomii elementului aleg din spectrul continuu numai acele lungimi de undă pe care le pot absorbi.

Spectrul rezultat cînd radiații continue sînt trecute printr-un mediu absorbant constituie un *spectru de absorbție*.

Pe baza unor studii spectrale, G. Kirchhoff a enunțat (în 1859) legea : *fiecare corp absoarbe acele radiații pe care el însuși le emite în condițiile respective de temperatură și presiune.*

Ca și atomii, și moleculele pot absorbi selectiv radiații luminoase dînd naștere la spectre moleculare de absorbție.

Spectrele moleculare, atît cele de emisie cît și cele de absorbție, sînt mai complexe decît spectrele atomice, datorită influenței reciproce a atomilor componenți din molecule.

Teoria lui Bohr. Combinînd ideea de bază a modelului atomic al lui Rutherford cu teoria cuantică postulată de M. Planck și extinsă de A. Einstein, N. Bohr a elaborat în 1913 teoria lui asupra structurii atomului de hidrogen.

Teoria cuantică. În 1900, M. Planck a arătat că absorbția și emisia de energie radiantă nu sînt fenomene continue, cum se considera pînă atunci, ci se produc în salturi, în mod discontinuu. Astfel, cînd un atom absoarbe energie, el trece de la o stare de energie E_1 la o altă stare de energie, mai bogată, E_2 , iar cînd emite energia pe care a absorbit-o, atomul trece de la starea de energie E_2 la starea de energie inițială E_1 . Diferența între aceste două stări de energie reprezintă energia emisă sau absorbită de atom :

$$E = E_2 - E_1.$$

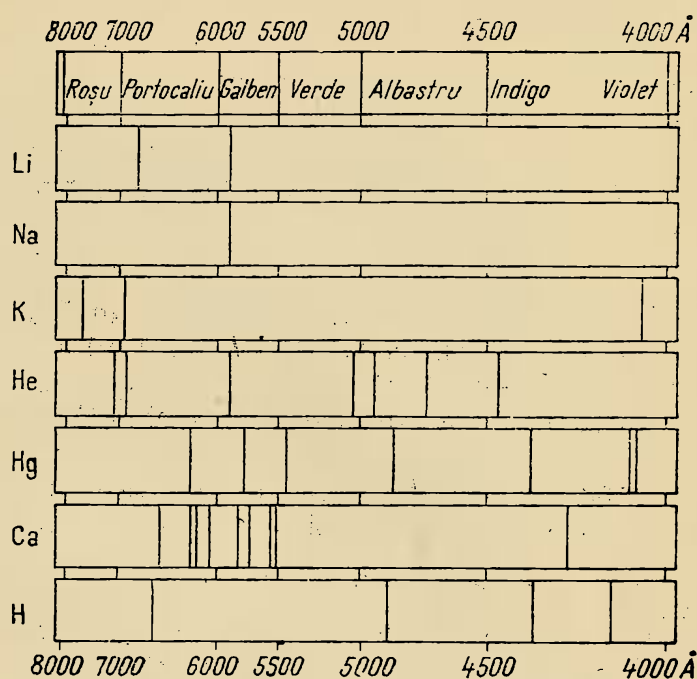


Fig. 18. Liniile spectrale ale unor elemente.

După cum substanța este formată din particule de substanță, tot astfel și energia radiantă este formată din cîtimi de energie numite *cuante de energie*.

După Planck, cantitatea de energie de lumină, E , de lungime de undă λ , absorbită sau emisă de un corp, este proporțională cu frecvența ν (egală cu c/λ) :

$$E = h\nu.$$

În această ecuație, h este o constantă de acțiune, numită și *constantă lui Planck*. Deoarece unitatea de măsură a energiei este ergul, iar unitatea de frecvență este hertzul, unitatea de măsură pentru constanta h este erg·secundă, adică dimensiunile unei acțiuni. Valoarea ei este $6,6249 \cdot 10^{-27}$ erg·s.

Expresia $E = h\nu$ este ecuația fundamentală a teoriei cuantice. Un corp nu poate emite sau absorbi decît un număr întreg de cuante.

Exemplu. Ce cantitate de energie există într-o cantă de lumină cu lungimea de undă de 6 000 Å?

R e z o l v a r e. Se aplică relația $E = h\nu$, în care $h = 6,6249 \cdot 10^{-27}$ erg·s și ν se stabilește din raportul dintre viteza luminii și lungimea de undă :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}}{6\,000 \cdot 10^{-8} \text{ cm}} = 5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Deci :

$$E = h\nu = (6,6249 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}) \cdot (5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}) = 3,3125 \cdot 10^{-12} \text{ erg}.$$

Efectul fotoelectric. Pînă la apariția teoriei cuantelor se considera că propagarea luminii este un proces pur ondulatoriu, similar propagării undelor pe suprafața unei ape. O dată cu dovada că lumina este alcătuită din cuante, s-a pus problema dacă teoria ondulatorie nu trebuie abandonată și să se revină la vechea teorie corpusculară a lui Newton. S-a reușit însă să se demonstreze că lumina se propagă în unde, dar este emisă și absorbită în cantități discontinue, în cuante. Astfel, dacă lumina ultravioletă cade pe o placă de zinc legată de un electroscop încărcat negativ (fig. 19), foile electroscopului, care sînt depărtate, se apropie. Aceasta înseamnă că electronii (sarcina negativă a foilor) au părăsit metalul. Emisia de electroni (*fotoelectroni*) sub influența luminii ultraviolete (sau a razelor X) se numește *efect fotoelectric* (iar modificările chimice produse, *fotoliză*).

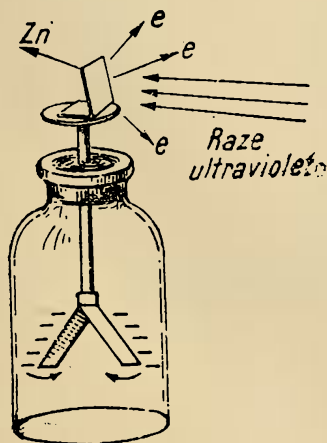


Fig. 19. Experiență pentru demonstrarea efectului fotoelectric.

Cercetările au arătat că energia acestor fotoelectroni depinde numai de frecvența luminii. Explicația dată de A. Einstein (1905) fenomenului este următoarea : lumina este compusă din corpuscule individuale, numite *fotoni*, fiecare avînd energia $E = h\nu$. Dacă un foton se ciocnește cu ato-

mul unui metal, atunci energia lui poate fi suficient de mare pentru a îndepărta un electron mai slab legat în atom. Prin urmare, efectul fotoelectric constă în cedarea de electroni din atomi pe seama energiei fotonilor incidenti.

Ecuația fotoelectrică a lui Einstein:

$$h\nu = E_i + \frac{1}{2}mv^2$$

arată că energia fotonului este egală cu energia necesară pentru îndepărtarea electronului (E_i) plus energia cinetică a fotoelectronului ($\frac{1}{2}mv^2$).

Prin urmare, atât Planck cât și Einstein au presupus că lumina de frecvență ν nu este emisă sau absorbită de materie în cantități arbitrare, ci numai în cuante de energie, $h\nu$.

Postulatele lui Bohr. Pe baza concluziilor teoriei cuantice, Bohr a enunțat principiile sale asupra structurii atomului de hidrogen cunoscute ca postulatele lui Bohr.

Existența stărilor staționare. În primul postulat, Bohr consideră că electronul se rotește în jurul nucleului numai pe anumite orbite circulare, închise; în acest timp el nu emite sau absoarbe energie radiantă. Pentru orice electron sînt posibile mai multe asemenea orbite stabile, fiecare determinînd o stare staționară (sau un nivel de energie) a electronului sau atomului.

După teoria lui Bohr, numărul acestor stări sau nivele de energie este determinat de condiția cuantică, că momentul unghiular al electronului este un multiplu întreg n de $h/2\pi$, unde h este constanta lui Planck.

Momentul unghiular al electronului care se rotește pe orbita circulară în jurul nucleului este produsul dintre momentul liniar al electronului și raza orbitei, adică mvr , unde m este masa electronului, v — viteza lui liniară, iar r — raza orbitei.

Deci, după condiția lui Bohr:

$$mvr = n \frac{h}{2\pi},$$

unde $n = 1, 2, 3, \dots$

Numărul n introdus în teoria lui Bohr este numit *număr cuantic principal* al orbitei lui Bohr.

Pentru ca electronul să fie reținut pe orbită, trebuie ca forța de atracție coulombiană între nucleu și electron (e^2/r^2 , în care e reprezintă sarcina electronului, respectiv a nucleului) să fie egală cu forța centrifugă mv^2/r (fig. 20):

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

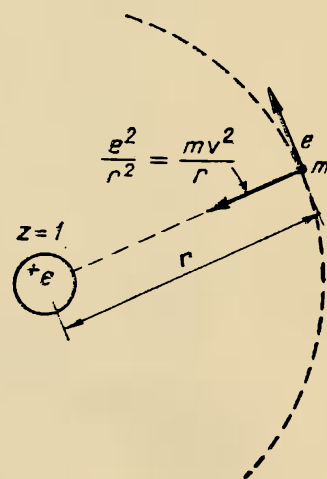


Fig. 20. Diagrama care ilustrează echilibrul forței centrifuge cu forța de atracție electrostatică în atomul de hidrogen.

Din relațiile de mai sus se obține expresia pentru razele orbitelor stabile în atomul de hidrogen :

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2}.$$

Ținând seamă de valorile numerice ale constantelor fundamentale, valoarea lui r este :

$$r = n^2 \cdot 0,5292 \text{ \AA},$$

ceea ce arată că cu cât n este mai mare, cu atât r , raza aparentă a orbitei electronului, este mai mare. Deci numărul cuantic n indică ordinea orbitelor începînd de la nucleu. Razele orbitelor succesive sînt în același raport ca pătratele unui șir de numere întregi, adică $r_1 : r_2 : r_3 \dots = (1)^2 : (2)^2 : (3)^2 \dots$. În cazul numărului cuantic $n = 1$, se obține pentru r valoarea 0,5292 Å, care este raza atomului de hidrogen, corespunzătoare stării staționare fundamentale.

Bohr a calculat de asemenea *energia stărilor staționare* ale atomului de hidrogen folosind constanta lui Planck.

Energia electronului din atomul de hidrogen este egală cu suma energiei cinetice ($mv^2/2$) și energiei potențiale (e^2/r) :

$$E = \frac{1}{2} mv^2 - \frac{e^2}{r}.$$

Dacă se înlocuiesc v și r cu expresiile lor respective :

$$v = \frac{nh}{2\pi mr} \text{ și } r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2},$$

se obține relația pentru energia totală a atomului de hidrogen în starea staționară n :

$$E = \frac{-2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}$$

Expresia formată din constantele fundamentale $2\pi^2 m e^4/h^2$ constituie *constanta lui Rydberg* (R_∞). Deci :

$$E = - \frac{R_\infty}{n^2}$$

Astfel teoria lui Bohr arată că energia atomului de hidrogen poate avea numai valorile permise de relația de mai sus, cînd n este egal cu 1, 2, 3, ..., și nu alte valori arbitrare.

Starea de minimă energie pentru atom, numită *stare fundamentală* sau *normală*, este cea mai stabilă. Celelalte stări, cu un exces de energie față de starea fundamentală, sînt numite *stări excitate* ale atomului.

Condiția frecvenței lui Bohr. Dacă un electron trece de pe o orbită n_2 pe o orbită n_1 , el trece totodată de la starea de energie E_{n_2} la starea de energie E_{n_1} . Diferența de energie $E_{n_2} - E_{n_1}$ reprezintă energia pe care atomul a primit-o (cînd $n_2 > n_1$), sau a cedat-o (cînd $n_2 < n_1$). Această diferență de energie este egală cu o cuantă de energie radiantă :

$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1}$$

Expresia :

$$\nu = \frac{E_{n_2} - E_{n_1}}{h}$$

este cunoscută ca *condiția frecvenței lui Bohr*. Ea arată frecvența luminii emise cînd atomul trece de la o stare superioară de energie E_{n_2} la o stare inferioară E_{n_1} . Aceeași relație se aplică și la absorbția luminii de către atom ; în acest caz se arată frecvența luminii absorbite la trecerea atomului de la o stare inferioară de energie la o stare superioară.

Exemplu : Să se calculeze energia pe care atomul de hidrogen o are în starea excitată în urma absorbției unei cuante de lumină cu $\lambda = 1\,216\text{ \AA}$.

Rezolvare 1. Se calculează frecvența corespunzătoare a luminii absorbite :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}}{1\,216 \cdot 10^{-8} \text{ cm}} = 2,467 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

2. Apoi se calculează energia respectivă din relația :

$$E = h\nu = (6,6249 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}) \cdot (2,467 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}) = 1,624 \cdot 10^{-11} \text{ erg}.$$

Spectrul hidrogenului. Dacă atomii sînt expuși unor condiții în care este posibilă o absorbție de energie, adică o excitare, de exemplu la descărcări electrice sau temperaturi înalte, atunci electronii atomului vor primi energie și vor trece de pe orbite inferioare pe orbite superioare. Întoarcerea electronilor de pe nivele de energie superioare pe nivele inferioare va avea loc cu eliberarea energiei primite, fiecare tranziție corespunzînd unei linii de anumită frecvență în spectrul de emisie.

Deoarece în fiecare atom este posibil un număr de nivele de energie diferite, înseamnă că este posibil și un număr de tranziții ; ca urmare, în spectru vor fi observate o serie de linii.

Spectrele de absorbție rezultă în mod analog ; diferitele cantități de energie corespunzătoare frecvențelor liniilor de absorbție sînt cele necesare trecerii electronilor de la nivele inferioare la nivele superioare de energie, fiecare linie spectrală corespunzînd unei tranziții.

În cazul spectrului atomului de hidrogen, frecvența liniilor spectrale poate fi reprezentată prin ecuația generală :

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

în care R_∞ este constanta lui Rydberg, iar n_2 și n_1 reprezintă nivelele orbitelor, n_1 fiind constant și n_2 variabil ($n_2 > n_1$). După valorile luate de n_1 și n_2 rezultă cinci serii de linii spectrale ale atomului de hidrogen.

Astfel când întoarcerea electronului atomului de hidrogen se face pe orbita $n_2 = 2$, radiațiile ce se emit se transpun în spectroscop prin liniile H_α , H_β , H_γ , H_δ (fig. 21), fiecare cu anumită lungime de undă, după cum tran-

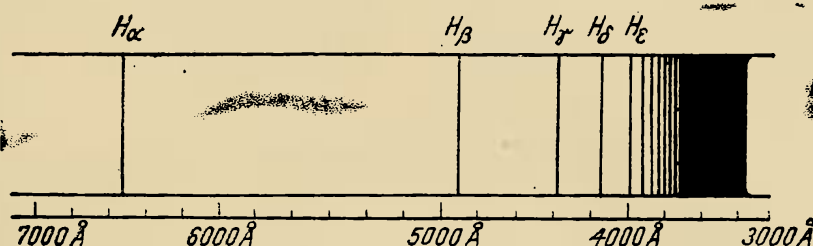


Fig. 21. Spectrul hidrogenului (seria Balmer).

ziția electronului a avut loc de pe orbitele cu $n_2 = 3, 4, 5, \dots$; aceste linii constituie *seria Balmer*.

Pentru $n_2=3$, se obține lungimea de undă pentru prima linie din spectrul vizibil al hidrogenului, H_α :

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty H} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right),$$

de unde $\lambda = 656,4 \text{ m}\mu$.

Pentru $n_2 = 4$, se obține valoarea pentru H_β :

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty H} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right),$$

de unde $\lambda = 486,3 \text{ m}\mu$.

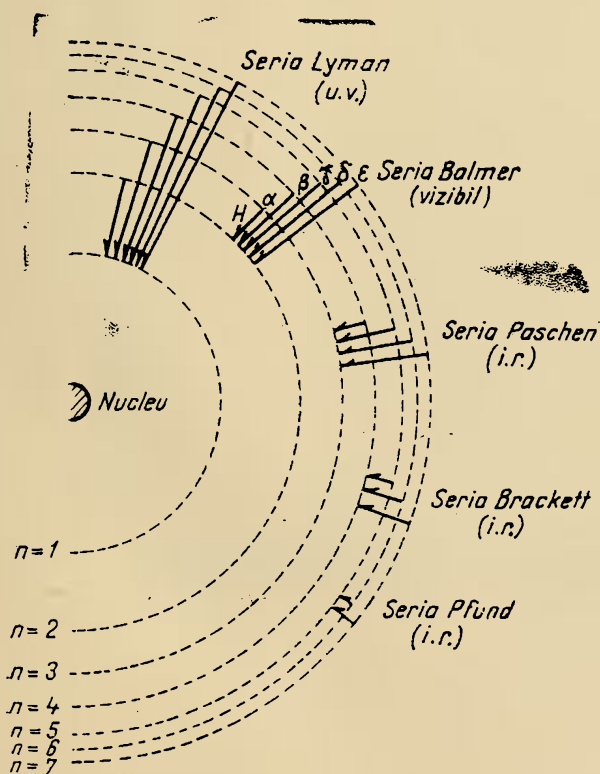


Fig. 22. Spectrul de linii al hidrogenului obținut prin revenirea electronilor pe orbite.

Cu cât n_2 este mai mare, cu atât valorile lui λ devin mai mici. Când $n_2 = \infty$ rezultă cea mai mică valoare pentru λ , care reprezintă limita seriei spectrale *Balmer*.

Dacă întoarcerea electronului se face pe prima orbită $n_1 = 1$, radiațiile emise au lungimi de undă foarte scurte și liniile spectrale se găsesc în domeniul ultraviolet constituind *seria Lyman*.

Când întoarcerea electronilor se face pe orbite superioare, $n_1 =$

$= 3, 4, 5$, se obțin linii spectrale în domeniul infraroșu : *seriile Paschen, Brackett, Pfund* (fig. 22). Săgețile din figură reprezintă întoarcerea electronilor de pe nivelele de energie superioară pe nivelele de energie inferioară, adică formarea spectrelor de emisie.

Cînd $n = \infty$ se produce un spectru continuu, electronul nemaifiind legat de atom.

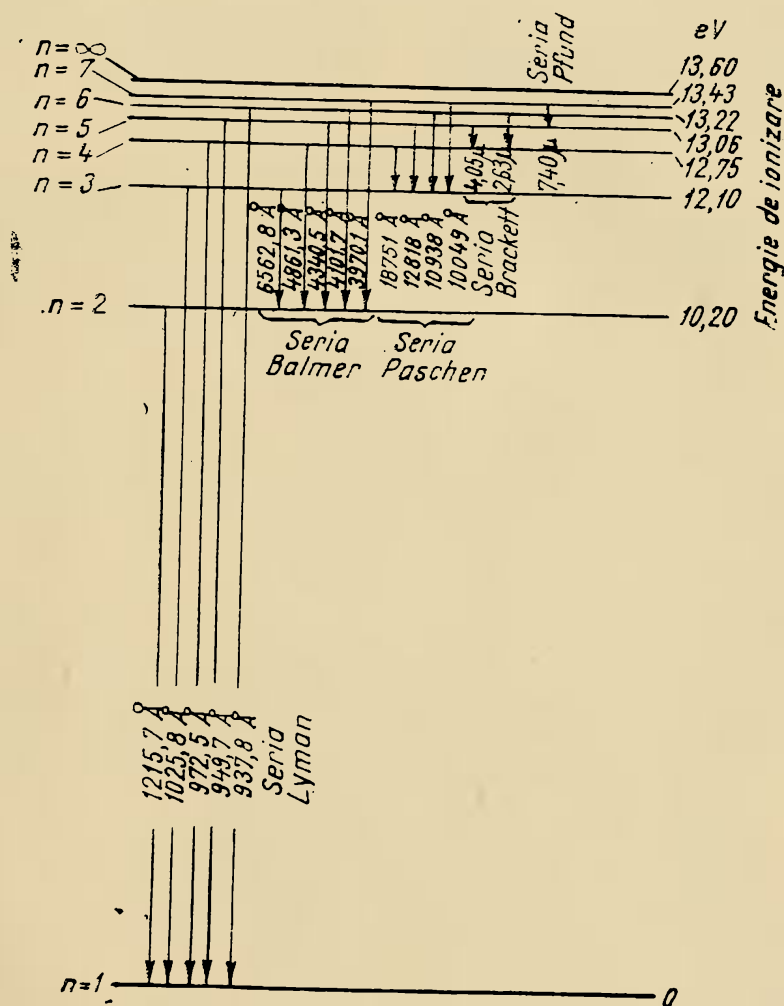


Fig. 23. Nivelele de energie ale atomului de hidrogen.

Atomul se menține în stare de energie superioară (stare excitată) numai un timp foarte scurt (de circa 10^{-8} s), după care electronul revine pe orbita inițială, cedînd energia primită, sub formă de radiații.

Diferitele stări de excitație ale atomului se reprezintă de obicei cu ajutorul unei scheme (fig. 23) în care pe ordonată sînt trecute valorile energiei, în eV¹), ce revin diferitelor orbite electronice. (Pentru simplificare se atribuie stării fundamentale, pentru $n = 1$, energia zero).

¹) Un *electron-volt* (eV) este egal cu energia pe care o cîștigă un electron care străbate o diferență de potențial de 1 volt.

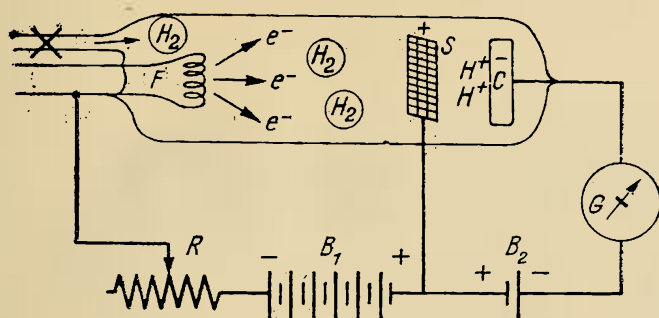


Fig. 24. Experiența lui Franck și Hertz :

B_1, B_2 - baterii; R - rezistență; G - galvanometru; C - catod 2;
 S - grilă; F - filament incandescent (catod 1).

Frecvențele calculate pentru radiațiile luminii emise sînt identice cu cele găsite în mod experimental pentru spectrul hidrogenului, dovedindu-se astfel justetea postulatelor lui Bohr.

Potențiale de excitare și de ionizare. Confirmarea concepției despre nivelele de energie staționare și despre cuantificarea energiei în atom a fost obținută din studiul

potențialelor critice. *Prin potențial critic se înțelege măsura cantității de energie necesară de a ridica în atom un electron de la un nivel inferior la un nivel superior de energie.*

Printre metodele de măsurare a potențialelor critice, cunoscută este metoda lui *J. Franck* și *C. Hertz* (1914). Aparatul folosit de ei este format dintr-un tub de sticlă din care s-a scos aerul și s-a introdus hidrogen. Tubul este prevăzut cu un filament (catod 1) ce se poate încălzi electric. Electronii emiși sînt accelerați de o grilă sub formă de sită, care poate fi adusă la un potențial pozitiv crescător. O parte din acești electroni trec prin grilă și lovesc o placă cu un potențial negativ (catod 2), stabilind un circuit electric înregistrat în galvanometru (fig. 24).

Între filament, grilă și catodul 2 se stabilește o tensiune, care poate fi măsurată. Mărind tensiunea, se imprimă electronilor emiși de filament viteze din ce în ce mai mari. Cînd tensiunea atinge valoarea de 10,2 V, intensitatea curentului scade brusc, iar la 13,6 V devine nulă.

Explicația este că la tensiunea de 10,2 V electronii prezenți între filament și grilă capătă o energie suficientă încît pot deplasa electronii atomilor de hidrogen din starea lor fundamentală, $n = 1$, într-o stare excitată, $n = 2$. Tensiunea de 10,2 V constituie *potențialul de excitare* pentru atomul de hidrogen. Ea este expresia *energiei de excitare*, adică a energiei necesare pentru a aduce un atom din starea lui fundamentală într-o stare excitată.

Mărind tensiunea, electronii emiși de filament capătă energii din ce în ce mai mari, iar la 13,6 V ei expulzează electronii din atomii de hidrogen, care devin astfel ioni; aceasta este tensiunea care corespunde nivelului cuantic $n = \infty$. Energia corespunzătoare de 13,6 eV reprezintă *energia de ionizare* a atomului de hidrogen.

Energia de ionizare se exprimă prin *potențiale de ionizare*, adică prin potențialele care trebuie aplicate pentru a desprinde primul, al doilea, al treilea etc. electron din atom. Deci, valorile energiei de excitare, respectiv de ionizare, exprimate în eV, sînt numeric egale cu valorile potențialului de excitare, respectiv de ionizare, exprimate în V. În tabela 2 sînt indicate energiile de ionizare a cîtorva elemente.

Există o corelație între energiile de ionizare și proprietățile chimice ale elementelor.

Tabela 2

Energia de ionizare a unor elemente
(în eV)

Hidrogen	13,595	Carbon	11,26
Heliu	24,58	Azot	14,54
Litiu	5,39	Oxigen	13,61
Beriliu	9,32	Fluor	17,42
Bor	8,30	Neon	21,56

Valorile corespund expulzării primului electron din atom.

Teoria lui Bohr-Sommerfeld. Teoria lui Bohr indică pozițiile liniilor din spectrul hidrogenului, însă nu poate explica structura fină a spectrului așa cum a fost observată pe cale experimentală. Ca urmare, *A. Sommerfeld* a extins teoria lui Bohr în sensul că mișcarea periodică sub influența unei forțe centrale duce la orbite eliptice cu nucleul așezat într-un centru. În acest caz, energia va fi dependentă în primul rând de un număr cuantic principal n , definind raza, și, în plus, de un alt număr cuantic k , care se referă la elipticitatea orbitei.

Teoria Bohr-Sommerfeld a avut succes în cazul atomului de hidrogen, însă nu a fost satisfăcătoare când s-a încercat aplicarea la atomi cu mai mulți electroni.

Numerele cuantice. Existența nivelelor de energie în jurul nucleului a fost stabilită în acord cu datele spectrale. Analiza spectrului hidrogenului a arătat, însă, că numărul de linii spectrale este mai mare decât cel determinat de numărul cuantic n , care indică nivelul de energie al electronului; în realitate, fiecare linie spectrală este formată din mai multe linii, foarte apropiate între ele.

Pentru explicarea dedublării liniilor din fiecare serie spectrală, adică a structurii fine a liniilor spectrale, a fost necesară admiterea unei subdiviziuni a fiecărui nivel de energie. Asemenea structură fină, adică apariția în locul unei singure linii a două, trei, patru linii foarte apropiate (dubleți, tripleți, cuatripleți), se manifestă în mai mare măsură la spectrul altor elemente decât hidrogenul. De aceea, pentru caracterizarea unui electron sînt necesare mai multe numere cuantice.

Numărul cuantic principal. Acest număr caracterizează distanța orbitei staționare a electronului de nucleu și se notează n . El poate avea toate valorile numerelor întregi 1, 2, 3, . . . , x .

Numărul cuantic secundar. Întrucît în afară de orbite circulare au fost postulate și orbite eliptice, a fost necesar pentru caracterizarea acestora, numărul cuantic secundar, care se notează l (care înlocuiește notația k din teoria Bohr-Sommerfeld). Acest număr cuantic corespunde momentului unghiular al electronului pe orbită. El este o măsură pentru semiaxa mică a elipsei (semiaxa mare este determinată de numărul cuantic principal n). Numărul cuantic secundar poate lua toate valorile între 0 și $n - 1$ și reprezintă un multiplu întreg de $h/2\pi$.

Deoarece pentru fiecare valoare a lui n sînt posibile diferite valori ale lui l , înseamnă că posibilitatea existenței unor orbite eliptice mărește numărul stărilor cuantice realizabile.

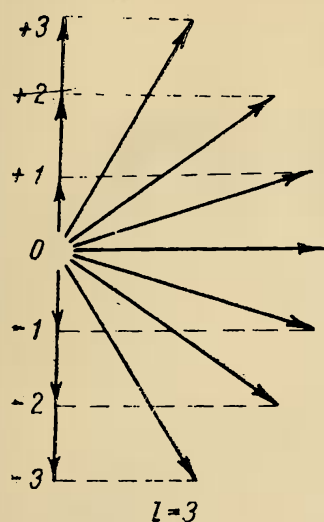


Fig. 25. Valorile numărului cuantic magnetic m , pentru cazul $l = 3$.

Numărul cuantic de spin. În afara mișcării în jurul nucleului, electronul are o mișcare de rotație în jurul propriei sale axe (mișcare numită spin)¹⁾ care dă naștere unui moment magnetic propriu al electronului. Componenta acestei stări de rotație a electronului în direcția unui câmp magnetic exterior îi corespunde numărul cuantic al spinului, care se notează cu s . El poate avea numai două valori: $+1/2$ și $-1/2$, în unități cuantice $h/2\pi$, după cum rotația electronului în jurul axei sale este în același sens sau în sens contrar cu rotația electronului pe orbită.

Numărul cuantic magnetic. Dacă atomul este așezat într-un câmp magnetic exterior, atunci liniile spectrale sînt scindate în mai multe linii apropiate între ele. Acest fenomen este cunoscut ca *efectul Zeeman*. O multiplicare similară este produsă sub acțiunea unui câmp electric, fenomen cunoscut ca *efectul Stark*. Multiplicările liniilor spectrale dovedesc că, în asemenea condiții, în atom există mai multe nivele de energie decît pot fi descrise cu cele trei numere cuantice (numărul cuantic principal n , secundar l , și de spin, s); deci pentru caracterizarea completă a nivelelor de energie ale atomilor este necesară introducerea a încă unui număr cuantic.

Influența câmpului magnetic asupra atomilor se explică prin existența momentului magnetic creat prin rotația electronului pe orbita sa; câmpul magnetic exterior exercită o acțiune de orientare asupra orbitelor electronice.

Atomii cu un singur electron se pot așeza în câmpul magnetic numai în așa mod, încît componenta momentului unghiular al orbitei electronului în direcția câmpului magnetic exterior să fie un multiplu întreg de $h/2\pi$. Acest multiplu întreg se numește număr cuantic magnetic și se notează cu m .

În fig. 25 se arată posibilitățile de orientare a momentului cantității de mișcare în cazul cînd numărul cuantic secundar l este 3. Se observă că numărul cuantic magnetic corespunzător poate lua valorile $+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$. Aceasta înseamnă că, în general, pentru un anumit număr cuantic secundar l , numărul cuantic magnetic m poate avea $(2l + 1)$ valori întregi (de la $+l$ la $-l$, inclusiv 0).

Învelișul de electroni al atomilor. Luînd în considerare modelul atomic indicat de Bohr-Sommerfeld este posibilă construirea unei imagini asupra structurii atomilor diferitelor elemente, în concordanță cu experiența. Astfel, conform acestui principiu, rezultă că *învelișul electronic* al atomilor are o structură stratificată: electronii care gravitează pe orbite cu numere cuantice principale diferite se găsesc la distanțe medii diferite față de

¹⁾ În lb. engleză, *to spin* = a toarce, a răsuci.

nucleul atomic. Electronii care au același număr cuantic principal, adică se găsesc la aceeași distanță medie de nucleu, formează un *strat electronic*. Stratul electronic corespunzător lui $n = 1$, care este cel mai apropiat de nucleu, se notează cu litera K , cel care corespunde lui $n = 2$, cu litera L , și așa mai departe, cu literele M, N, O, P, Q .

Fiecare strat poate conține maximum $2n^2$ electroni. De aici rezultă că numărul maxim de electroni din stratul K ($n = 1$), este $2 \cdot 1^2 = 2$ electroni; stratul L ($n = 2$) poate conține cel mult 8 electroni, stratul M ($n = 3$), cel mult 18 electroni etc.

	1							2
Nucleu	$\textcircled{^1_1\text{H}}$							$\textcircled{^2_2\text{He}}$
L	1	2	3	4	5	6	7	8
K	2	2	2	2	2	2	2	2
Nucleu	$\textcircled{^3_3\text{Li}}$	$\textcircled{^4_4\text{Be}}$	$\textcircled{^5_5\text{B}}$	$\textcircled{^6_6\text{C}}$	$\textcircled{^7_7\text{N}}$	$\textcircled{^8_8\text{O}}$	$\textcircled{^9_9\text{F}}$	$\textcircled{^{10}_{10}\text{Ne}}$
M	1	2	3	4	5	6	7	8
L	8	8	8	8	8	8	8	8
K	2	2	2	2	2	2	2	2
Nucleu	$\textcircled{^{11}_{11}\text{Na}}$	$\textcircled{^{12}_{12}\text{Mg}}$	$\textcircled{^{13}_{13}\text{Al}}$	$\textcircled{^{14}_{14}\text{Si}}$	$\textcircled{^{15}_{15}\text{P}}$	$\textcircled{^{16}_{16}\text{S}}$	$\textcircled{^{17}_{17}\text{Cl}}$	$\textcircled{^{18}_{18}\text{Ar}}$

Fig. 26. Schema structurii electronice a citorva elemente așezate în ordinea crescîndă a numărului de electroni.

Atomul de hidrogen are o singură orbită cu un electron în stratul K . Atomul de heliu are doi electroni de același nivel de energie, ale căror orbite formează stratul K . Atomul de litiu are trei electroni. Orbitele primilor doi electroni, cu cel mai mic nivel de energie, formează stratul K , ca și la atomul de heliu; orbita celui de al treilea electron, cu un nivel de energie mai ridicat, face parte din stratul al doilea, stratul L .

În fig. 26 sînt reprezentate distribuțiile electronilor pe straturile electronice ale unor atomi.

Electronii din același strat electronic sînt caracterizați prin numere cuantice secundare l diferite, ale căror valori pot fi $0, 1, 2, \dots, n - 1$. Toate stările pentru care $l = 0$ sînt orbite circulare; celelalte sînt orbite eliptice. Orbitele care au o anumită valoare pentru n , cum și o anumită valoare pentru l , formează *substraturi electronice*. Se înțelege că, cu excepția stratului K , celelalte straturi electronice sînt formate din substraturi. Astfel, stratul L este format din două substraturi, un substrat corespunzător lui $n = 2$ și $l = 0$ și alt substrat corespunzător lui $n = 2$ și $l = 1$. Tot așa, stratul M conține trei substraturi: $n = 3$ și $l = 0$, $n = 3$ și $l = 1$, $n = 3$, și $l = 2$; stratul N are patru substraturi etc.

Unei anumite valori a lui l îi corespund însă $2l + 1$ orbite orientate diferit în spațiu. O asemenea orbită poate fi ocupată de cel mult doi electroni, cu spin antiparalel. Deci, pentru fiecare număr cuantic secundar l sînt posibile cel mult $(2l + 1)$ orbite, respectiv $2(2l + 1)$ electroni.

În tabela 3 se arată distribuția electronilor în primele straturi electronice ale atomilor.

Tabela 3

Distribuția electronilor în straturile electronice					
Stratul	numărul cuantic			Pentru fiecare strat numărul maxim de	
	n	l	m	orbite	electroni
K	1	0	0	1	2
L	2	0	0	1	2
		1	$-1, 0, +1$	3	6
M	3	0	0	1	2
		1	$-1, 0, +1$	3	6
		2	$-2, -1, 0, +1, +2$	5	10
N	4	0	0	1	2
		1	$-1, 0, +1$	3	6
		2	$-2, -1, 0, +1, +2$	5	10
		3	$-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$	7	14

Structura atomului prin mecanica ondulatorie. Schemele care reprezintă mișcarea electronilor în jurul nucleului, arătate pînă acum, permit explicarea numai a unora din proprietățile elementelor. Principala lipsă a reprezentării structurii atomului după Bohr este faptul că, deși explică nivelele energetice ale atomului de hidrogen și formarea liniilor spectrului de hidrogen, nu poate explica spectrele unor atomi cu structură mai complexă, cauzele unor legături chimice etc. Caracterul limitat al teoriei lui Bohr se datorește mai ales faptului că unele fenomene fizice erau examinate de pe pozițiile mecanicii clasice; reprezentările cuantice erau doar asociate la vechile reprezentări despre materie.

Una din cele mai mari descoperiri ale secolului al XX-lea este mecanica cuantică. Ea arată că diferitele fenomene atomice sînt guvernate de legi ale unei mecanici deosebite de mecanică clasică a lui Newton, cuprinzînd în scheme matematice atît legile vechii mecanicii clasice cît și existența cuantelor.

Mecanica cuantică s-a dezvoltat pe baza lucrărilor lui *E. Schrödinger*, fondatorul mecanicii ondulatorii, precum și a lucrărilor lui *W. Heisenberg*, fondatorul mecanicii matriciale sau cuantice. Aceste două mecanici reprezintă de fapt diferite aspecte ale aceleiași teorii. De aceea, mecanica cuantică și mecanica ondulatorie sînt folosite astăzi ca expresii sinonime.

Principiul mecanicii ondulatorii. Multe fenomene, legate de radiații, pot fi explicate satisfăcător dacă se presupune că lumina este alcătuită din cîtimi sau cuante de energie (fotoni), care au o viteză de $3 \cdot 10^{10}$ cm/s. Pe de altă parte, cunoscutele fenomene de interferență și difracție observate în cazul razelor de lumină și razelor X au necesitat postularea unei teorii conform căreia un fascicul de lumină este alcătuit dintr-o serie de unde. Acest dualism al caracterului de particulă și de undă constatat la radiații a determinat pe *L. de Broglie* (1924) să enunțe concepția că un asemenea dualism poate exista și în cazul particulelor materiale (foton, electron, proton etc.), anume că fiecărei particule materiale i se asociază o undă.

Concepția lui *L. de Broglie* că electronul, pe lîngă proprietăți de particulă, are și proprietăți de undă, reprezintă o contribuție esențială la fundamentarea mecanicii ondulatorii și, în consecință, la lămurirea structurii atomului.

Caracterul dublu de particulă și undă este exprimat prin relația în care lungimea de undă λ este legată de momentul mecanic mv :

$$\lambda = \frac{h}{mv}.$$

Această expresie este cunoscută ca *relația lui L. de Broglie*. Orice particulă în mișcare are o undă asociată, a cărei lungime de undă corespunde relației lui de Broglie.

Însă, atunci cînd masa m a particulei este mare, lungimea de undă λ devine mică. De aceea, mecanica ondulatorie are importanță pentru particule mici și nu pentru corpuri macroscopice.

Cînd un electron se mișcă pe o orbită circulară în jurul nucleului, se presupune că unda asociată lui se extinde în jurul orbitei. Lungimea circumferinței orbitei trebuie să fie un multiplu întreg al lungimii de undă a electronului, altfel undele propagate în jurul circumferinței nu ar mai fi staționare, ci s-ar încăleca și s-ar produce interferență (fig. 27). Deci în atom sînt posibile numai acele orbite electronice ale căror circumferințe au o lungime $2\pi r$ egală cu un număr întreg de lungimi de undă:

$$2\pi r = n\lambda = \frac{nh}{mv}.$$

Relația reprezintă condiția de stabilitate a orbitelor electronice. Această condiție de cuantificare a orbitelor electronice este identică cu postulatul lui Bohr.

Ecuația de undă. Explicarea comportării electronilor în atomi prin caracterul lor de undă s-a făcut prin analogie cu undele macroscopice, de exemplu cu undele sonore propagate în aer sau cu undele produse pe suprafața unui lac.

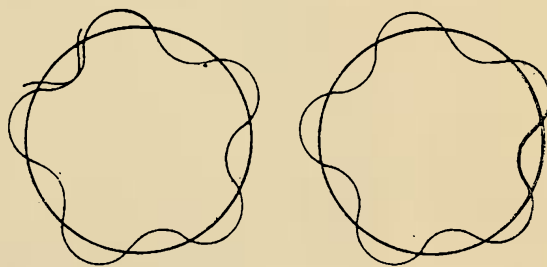


Fig. 27. Unde electronice și orbite electronice.

Pentru sisteme mecanice macroscopice, mișcarea de undă (de exemplu, vibrația unei coarde) a unui punct de coordonată x , poate fi redată de relația :

$$\frac{\delta^2 f(x)}{\delta x^2} = -\frac{4}{\lambda^2} f(x). \quad (1)$$

Această relație, valabilă pentru undele care se propagă într-o singură direcție, poate fi extinsă și la undele care se propagă în spațiu. În acest caz, funcția amplitudinii, $f(x)$, pentru o coordonată x , se înlocuiește cu $\psi(x, y, z)$, care este funcția amplitudinii pentru trei coordonate. Deci pentru unde spațiale, ecuația (1) are forma :

$$\frac{\delta^2 \psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 \psi}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 \psi}{\delta z^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi \quad (2)$$

notată simplificat :

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi \quad (3)$$

unde, prin ∇ s-a înlocuit partea întâi a ecuației (2). După *E. Schrödinger* (1926), o asemenea relație poate fi aplicată tuturor particulelor, deci inclusiv electronilor, atomilor și fotonilor. Introducând relația lui de Broglie : $\lambda = h/mv$, expresia (3) devine :

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \psi \quad (4)$$

unde m este masa și v — viteza particulei. Energia cinetică a acestei particule, adică diferența între energia totală, E_{tot} , și energia potențială, E_{pot} , este $1/2 mv^2$. Introducând :

$$E_{cin} = E_{tot} - E_{pot} = \frac{1}{2} mv^2$$

în relația (3) se obține expresia :

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_{tot} - E_{pot}) \psi = 0 \quad (5)$$

cunoscută ca *ecuația de undă a lui Schrödinger*.

În această ecuație $\psi(x, y, z)$ reprezintă amplitudinea undei asociate în punctul (x, y, z) , iar E_{pot} este energia potențială a particulei în câmpul de forță în punctul respectiv.

Ținând seamă că în atomul de hidrogen energia potențială a electronului care se găsește la distanța r de nucleu este conform legii lui Coulomb $-e^2/r$, ecuația lui Schrödinger se poate scrie :

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0. \quad (6)$$

Această relație are deci ca variabile amplitudinea ψ a undei asociate și energia E a electronului; ψ se numește *funcție de undă* sau *funcție proprie* a particulei (a electronului).

Funcția de undă ψ este o soluție satisfăcătoare a ecuației lui Schrödinger numai pentru anumite valori, numite *valori proprii ale energiei totale* E .

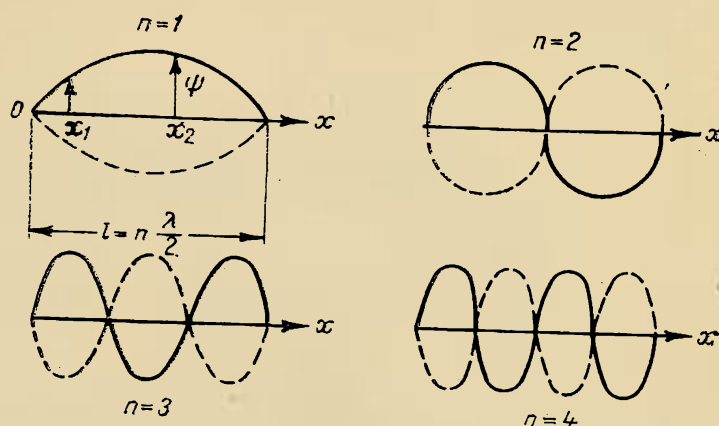


Fig. 28. Unde staționare.

Aceasta se poate înțelege prin analogie cu undele staționare într-o coardă întinsă fixată la capete. Într-un asemenea sistem apar vibrații ale căror lungimi de undă λ depind de lungimea sistemului l , conform relației :

$$n \frac{\lambda}{2} = l.$$

Numărul n indică „ordinea” vibrației, caracterizată prin numărul ventrurilor. Astfel, de exemplu, când $n = 1$ (fig. 28) există două valori ale amplitudinii ψ , care o caracterizează ca funcție de distanță de punctul zero. În acest sistem sînt posibile vibrații în condițiile limită $0 < x < l$. Pentru $x = 0$ și $l = 0$, trebuie ca $\psi = 0$; orice altă vibrație este stinsă prin interferență. De aceea, toate punctele curbelor extinse $\psi(x)$ (ψ fiind funcția amplitudinii) trebuie să oscileze prin poziția zero. Asemenea unde se numesc *unde staționare*.

După cum pentru o coardă vibrantă funcția amplitudinii $f(x)$ în relația (1) are însemnătate numai pentru anumite valori definite pentru λ , tot așa pentru ecuația lui Schrödinger (6) funcțiile de undă ψ sînt soluții satisfăcătoare numai pentru valorile proprii ale energiei totale.

Aceste valori ale energiei sînt echivalentul nivelelor de energie postulate de teoria lui Bohr.

Sensul fizic al funcției de undă ψ poate fi explicat prin analogie cu teoria propagării undelor sonore sau de lumină. Se știe că pătratul amplitudinii unor asemenea unde este proporțional cu intensitatea sunetului, respectiv a luminii. La baza interpretării fizice a funcției de undă a fost pusă o concepție analogă modificată însă prin prisma principiului nedeterminării.

Principiul nedeterminării al lui Heisenberg (1927). Acest principiu arată că nu se pot determina simultan poziția unei particule și viteza acesteia (sau orice altă proprietate legată de viteză, ca de exemplu, energia sau momentul). Astfel, dacă se cunoaște în mod precis poziția unei particule, atunci viteza se cunoaște cu o imprecizie mare; tot așa, dacă se determină precis viteza, respectiv energia unei particule, atunci imprecizia este mare în privința poziției ei. De aici rezultă că electronul nu poate fi considerat simultan cu proprietăți atât de particulă cît și de undă. Aceste două proprietăți, de particulă și de undă, trebuie însă considerate a fi complementare și nu exclusive. Astfel, pentru măsurarea vitezei (sau momentului) unui electron este necesar un studiu al proprietăților lui de undă și folosirea relației lui de Broglie; caracterul de particulă cu care se determină poziția electronului nu are aici importanță. Dacă se studiază însă poziția electronului, atunci cunoașterea momentului nu are importanță, adică în acest caz aspectul de particulă, și nu proprietatea de undă, prezintă importanță.

Datorită principiului nedeterminării se exclude posibilitatea de a defini o traiectorie electronică cu ajutorul unei ecuații; pentru electron se pot stabili numai relații de probabilitate statistică. Astfel, mecanica ondulatorie nu precizează poziția exactă pe care o ocupă un electron în spațiu. În interpretarea fizică a funcției de undă, ideea esențială este că probabilitatea de a găsi particula într-un punct anumit în spațiu (x, y, z) în momentul t , este proporțională cu pătratul modulului funcției de undă, $|\psi|^2$.

Pentru înțelegerea caracterului de probabilitate a funcției ψ se consideră ca exemplu atomul de hidrogen al cărui electron se rotește cu viteză mare în jurul nucleului; ca urmare, electronul va putea fi găsit în diferite

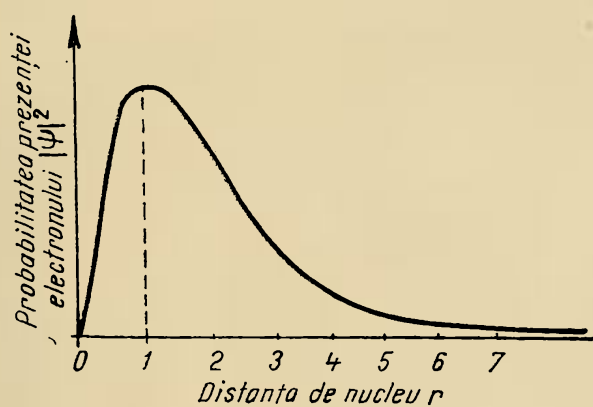


Fig. 29. Probabilitatea prezenței electronului atomului de hidrogen în spațiul care înconjoară nucleul.

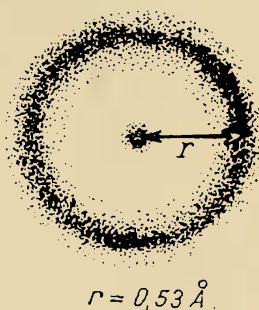


Fig. 30. Atomul de hidrogen. (Secțiune prin sfera norului electronic).

locuri din spațiu cu probabilitatea determinată de funcția ψ . Pentru electron valoarea lui $|\psi|^2$ la un punct dat în spațiu este interpretată ca o densitate de sarcină electrică la acel punct. În locul unde probabilitatea întâlnirii electronului într-un anumit punct în spațiu este maximă, densitatea sarcinii electrice este maximă. De aceea, electronul poate fi considerat ca fiind extins într-un nor de electricitate negativă a cărei densitate variază din loc în loc.

Când atomul de hidrogen este în starea de stabilitate maximă (stare fundamentală), funcția ψ are o simetrie sferică și probabilitatea prezenței electronului, $|\psi|^2$, este aceeași pe toată suprafața unei sfere care are nucleul în centru.

În fig. 29 se ilustrează variația probabilității prezenței electronului din atomul de hidrogen în funcție de distanță de nucleu. Se poate observa că această funcție are valoarea zero la origine (nucleu), trece printr-un maxim și apoi tinde către zero când raza (r) tinde către infinit.

Aceste rezultate demonstrează net diferența care există între concepția ondulatorie și concepția clasică a lui Bohr despre atom: chiar dacă mecanica ondulatorie localizează electronul atomului de hidrogen în vecinătatea orbitei atribuită lui de către Bohr, ea îi atribuie și în alte puncte în spațiu o probabilitate de existență, care nu este nulă.

În fig. 30 este reprezentat atomul de hidrogen în starea fundamentală, cu nucleul înconjurat de norul electronic (presupus secționat) a cărui densitate este maximă pe suprafața unei sfere aflate la distanța de 0,53 Å de nucleul atomic și scade foarte repede în ambele direcții.

Deoarece valorile permise pentru energie în ecuația lui Schrödinger sînt echivalentul nivelelor de energie ale electronilor reprezentate prin orbitele lui Bohr, înseamnă că funcțiile de undă ψ corespunzătoare sînt echivalentul în mecanica ondulatorie a orbitelor electronice din teoria clasică.

De aceea, funcția de undă ψ este denumită *funcție de undă orbitală* sau *orbital*. Prin urmare, un orbital este o funcție de undă dedusă din ecuația lui Schrödinger pentru un anumit număr cuantic și o anumită valoare a energiei.

Orbitalii atomului de hidrogen. După cum orbitele din modelul atomic al lui Bohr sînt caracterizate prin numere cuantice, tot așa orice funcție de undă (sau orbital) este identificată prin trei numere cuantice n, l și m , care pot avea valorile $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$; $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$; $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$.

Numărul cuantic principal, n , este identic cu numărul cuantic, n , din teoria lui Bohr, care determină nivelele principale de energie din atom. Pentru un anumit număr cuantic n există n^2 orbitali. Aceștia se deosebesc prin distribuția lor în spațiu.

Numărul cuantic azimutal, l , indică simetria spațială a orbitalilor respectivi. Valoarea lui este determinată de numărul cuantic principal, n . Acești orbitali pot fi simbolizați printr-un număr, care reprezintă numărul cuantic principal, și o literă, care corespunde valorilor lui l :

cînd	$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5$
orbitalii se numesc	s, p, d, f, g, h

În mod corespunzător, electronii care „ocupă” orbitalii se numesc „electroni s^1, p, d, f, g, h ”.

Numărul cuantic magnetic, m , se datorește momentului magnetic al electronului ce ocupă un orbital.

În atomul de hidrogen, în starea lui fundamentală, este ocupat numai un singur orbital de către un singur electron. Trebuie subliniat însă că pentru atomul de hidrogen există un număr mare de orbitali: un orbital cu $n = 1$, patru orbitali cu $n = 2$, nouă orbitali cu $n = 3$ etc.

Orbitalii s . Orbitalul ocupat de electronul atomului de hidrogen în starea lui fundamentală, caracterizat prin $n = 1$ și $l = 0$, adică orbitalul $1s$, are simetrie sferică (fig. 31); densitatea electronică maximă este delimitată de o sferă cu raza de aproximativ 0,53 Å. În starea electronică $n = 2$ și $l = 0$, adică orbitalul $2s$, densitatea electronică maximă este de

¹⁾ Literele s, p, d, f sînt luate după o metodă spectroscopică mai veche și simbolizează anumite linii spectrale legate de tranziții din orbita respectivă: s — serie secundară netă („sharp”) p — serie principală; d — serie difuză; f — serie fundamentală.

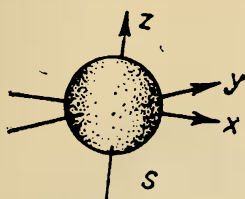


Fig. 31. Suprafețele limită care indică probabilitatea prezenței unui electron în spațiul din jurul nucleului, pentru starea s .

asemenea delimitată de o sferă cu raza mai mare de $0,53 \text{ \AA}$. Regiunea de densitate maximă $2s$ este delimitată de regiunea de densitate maximă $1s$, concentrică ei, printr-o suprafață nodală, tot sferică. (Prin suprafețe nodale, respectiv prin noduri, se înțeleg suprafețele la care ψ , și deci $|\psi|^2$, tind spre zero.) Tot așa, pentru starea $n = 3$, $l = 0$, densitatea electronică are trei maxime, distribuite pe trei suprafețe sferice concentrice (fig. 32).

În general se constată că în orice strat principal, adică grup de orbitali cu același număr cuantic principal, există câte un orbital s ; toți orbitalii s sînt de simetrie sferică.

O r b i t a l i i p . Începînd cu $n = 2$, fiecare strat principal are trei orbitali p . Densitatea electronică a acestor orbitali este maximă în două puncte opuse, situate de o parte și de alta a nucleului. De aceea, forma acestor orbitali nu are simetrie sferică, ci bilobară. Suprafețele limită

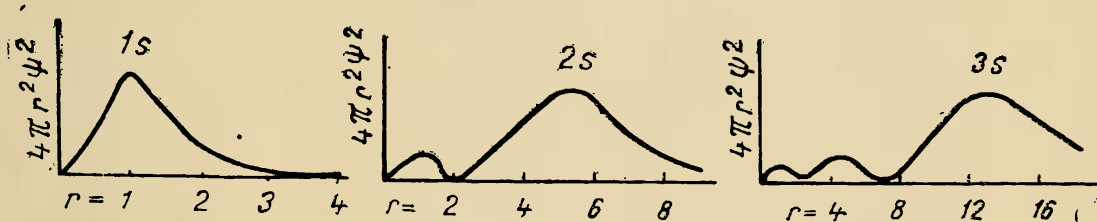


Fig. 32. Variația densității funcției ψ^2 în raport cu raza orbitalului.

au centrele lor pe una din cele trei axe de coordonate cartezienne, de o parte și de alta a nucleului atomic, considerat situat în originea coordonatelor (fig. 33). De aici obișnuința de a se nota orbitalii p_x , p_y și p_z .

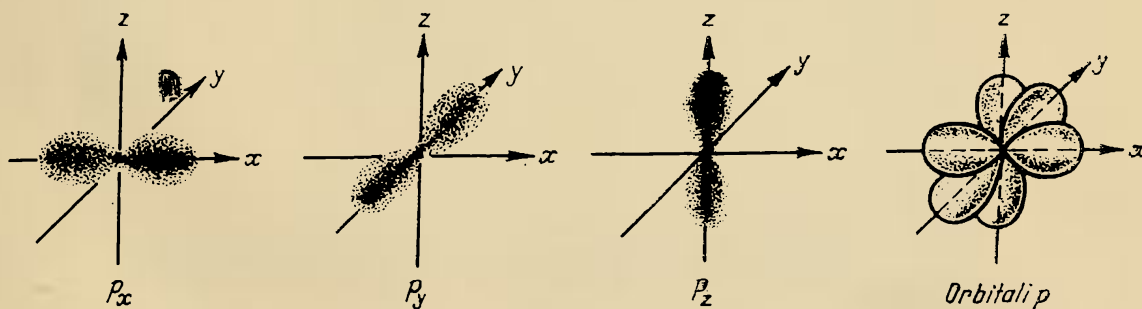


Fig. 33. Reprezentarea orbitalilor atomici p .

Orbitalii p nu au suprafețe nodale.

O r b i t a l i i d . Începînd cu $n = 3$, fiecare strat principal are cinci orbitali d . Suprafețele limită sînt mai complexe decît ale orbitalilor p ; ele determină două direcții privilegiate în loc de una (forma orbitalilor d

este tetralobară). Orbitalul d_{z^2} este simetric în raport cu axa z ; orbitalii d_{xy} , d_{yz} și d_{zx} sînt identici, dar se găsesc în planele xy , respectiv yz , respectiv zx ; orbitalul $d_{x^2-y^2}$ este identic cu orbitalul d_{xy} numai că este rotit cu 45° în jurul axei z , astfel încît lobii săi sînt îndreptați în lungul axelor (fig. 34).

Orbitalii f . Începînd cu $n = 4$, fiecare strat principal conține șapte orbitali f , ale căror forme și orientări sînt mult mai complexe.

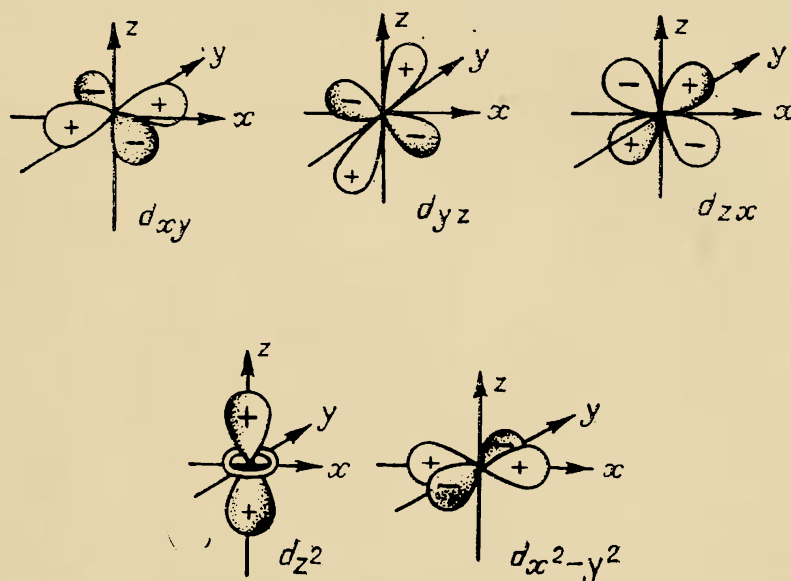


Fig. 34. Reprezentarea orbitalilor atomici d .

Formularea configurației electronice a atomilor. Prin analogie cu formulele chimice, formularea structurii electronice se face scriind simbolurile fiecărui tip de electron în mod succesiv după distribuția în straturile învelișului. În acest scop se indică numerele cuantice n și l . Numărul cuantic principal n se scrie cel dintîi, după care urmează numărul cuantic secundar l . La aceste simboluri se notează, sub formă de exponent, numărul de electroni respectivi. De exemplu, simbolul $1s^2$ reprezintă doi electroni care se găsesc în stratul $s = 1$ și $l = 0$ (configurația electronică a heliului); prin simbolul $1s^2 2s^2 2p^6$ se arată că în atom se găsesc doi electroni s în stratul $n = 1$, doi electroni s în stratul $n = 2$ și 6 electroni p în același strat $n = 2$ (configurația electronică a atomului de neon).

Tot așa formula configurației electronice $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ simbolizează că :

în stratul $n = 1$ există 2 electroni ($l = 0$), notați $1s^2$

în stratul $n = 2$ există 2 electroni ($l = 0$), notați $2s^2$

6 electroni ($l = 1$), notați $2p^6$

în stratul $n = 3$ există 1 electron ($l = 0$), notat $3s^1$

(Aceasta este formula configurației electronice a atomului de sodiu.)

Pentru ilustrarea stării cuantice a electronilor dintr-un atom se folosesc săgeți ale căror vîrfuri simbolizează direcția de rotație a spinului. Orbitalii se notează cu cîte un pătrat (sau un cerc) ce poate conține 1 electron necuplat $\uparrow$ sau 2 electroni cuplați $\uparrow\downarrow$

În tabela 4 sînt reprezentate configurațiile electronice ale unor elemente.

Tabela 4

Ocuparea cu electroni a orbitalilor la primele zece elemente din sistemul periodic

Elementul	Stratul K ($n = 1$)	Stratul L ($n = 2$)			Formula configurației electronice		
	1s	2s	2p _x	2p _y		2p _z	
H	↑					1s ¹	
He	↑↓						1s ²
Li	↑↓	↑					1s ² 2s ¹
Be	↑↓	↑↓					1s ² 2s ²
B	↑↓	↑↓	↑				1s ² 2s ² 2p ¹
C	↑↓	↑↓	↑	↑			1s ² 2s ² 2p ²
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑		1s ² 2s ² 2p ³
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑		1s ² 2s ² 2p ⁴
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑		1s ² 2s ² 2p ⁵
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	1s ² 2s ² 2p ⁶

Orbitalii atomici. Ecuația de undă a lui Schrödinger este valabilă pentru atomul de hidrogen. În cazul atomilor mai grei, integrarea unor ecuații similare nu a fost posibilă datorită unor dificultăți cauzate de complexitatea sistemelor. Totuși, pe bază de aproximații matematice și cercetări experimentale s-a ajuns la cunoașterea configurațiilor electronice ale atomilor. Astfel, s-a stabilit că la atomii elementelor mai grele, ca și la atomul de hidrogen, orbitalii sînt repartizați în straturi și caracterizați

prin numerele cuantice respective (principal, azimutal și magnetic). Însă, spre deosebire de hidrogen, unde orbitalii avînd același număr cuantic principal au aceeași energie ¹⁾, la atomii mai grei, la care există orbitali superiori ocupați cu electroni, chiar în starea fundamentală a atomului, energiile diferiților orbitali sînt diferite decît la hidrogen. Astfel, de exemplu, la acești atomi, energia orbitalilor $2p$ este mai mare decît cea a orbitalilor $2s$.

Ocuparea orbitalilor în atomi se face în mod progresiv și după anumite reguli, în parte cunoscute din mecanica cuantică.

— La atomii cu mai mulți electroni, întîi se ocupă orbitalii cu energia cea mai scăzută, aceștia fiind mai stabili (v. cap. „Sistemul periodic“ și fig. 57). Conform *principiului de excludere* enunțat de *W. Pauli* (1925), doi electroni ai aceluiași atom nu pot avea cele patru numere cuantice identice.

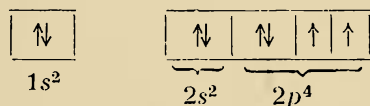
Ținînd seamă că o funcție de undă este definită de valorile a trei numere cuantice: n , l , m , principiul lui Pauli poate fi exprimat și sub forma: *un orbital poate fi ocupat de cel mult doi electroni, și numai dacă spinii lor au direcții opuse, adică sînt antiparaleli*.

— Conform *regulii lui Hund*, în măsura în care permite principiul de excludere, electronii cu aceleași valori pentru numerele cuantice n și l vor ocupa orbitali cu diferite valori ale numărului cuantic m , spinii lor fiind paraleli (necuplați), adică *distribuția electronilor se face astfel încît numărul electronilor cu spin paralel (necuplați) să fie cît mai mare*.

De exemplu, la azot, care are șapte electroni și configurația electronică $1s^2 2s^2 2p^3$, cei trei electroni p sînt așezați în cei trei orbitali p , avînd spinul paralel:



Tot așa, la oxigen, cu configurația electronică $1s^2 2s^2 2p^4$, repartitia electronilor în orbitali este:



(Ocuparea orbitalilor în atomii diferitelor elemente va fi discutată la cap. „Sistemul periodic al elementelor“).

¹⁾ De exemplu, toți cei patru orbitali ai atomului de hidrogen cu $n=2$, adică un orbital $2s$ și trei orbitali $2p$, au aceeași energie, întrucît aceasta depinde numai de numărul cuantic principal n . Stările electronice de energie egală, dar de simetrie diferită, se numesc *degenerate*.

STRUCTURA NUCLEULUI ATOMIC

RADIOACTIVITATEA NATURALĂ

Descoperirea radioactivității. S-a arătat că unele elemente, ca uraniul sau radiul, au proprietatea de a emite radiații invizibile, care pot pătrunde prin diferite corpuri, sau pot impresiona plăci fotografice acoperite. Studiile asupra acestor radiații, începute de *Becquerel*, au fost continuate de soții *Curie*. Examinînd minereuri de uraniu, ei au observat că după ce uraniul a fost extras, restul de minereu emană radiații mult mai puternice decît cele emanate de către înseși sărurile de uraniu. După o lungă serie de cercetări, ei au izbutit să separe substanța activă datorită căreia se produc radiațiile, și anume poloniul, element căruia i s-a dat numele după patria Mariei Sklodovska-Curie. În 1898, soții Curie, împreună cu *G. Bémont*, au descoperit elementul radiu, a cărui activitate este de un milion de ori mai puternică decît cea a uraniului. Cam în același timp, *M. Curie* și *G. S. Schmidt* au descoperit că și compușii de toriu sînt radioactivi. În 1899, *A. Debierne* a descoperit actiniul în minereurile de uraniu.

Cercetări sistematice ulterioare au arătat că în natură există numeroase elemente care, fie în stare pură, fie sub formă de compuși, emit spontan radiații caracteristice.

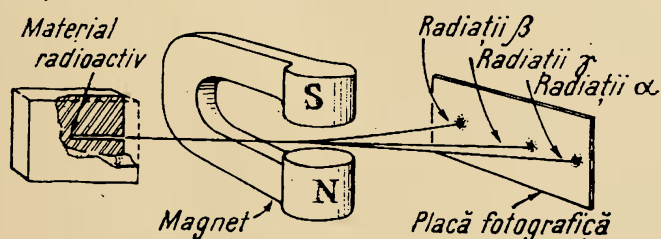


Fig. 35. Devierea radiațiilor substanțelor radioactive în câmp magnetic.

Caracteristicile radiațiilor radioactive. Radiațiile radioactive nu sînt omogene. Astfel, dacă radiațiile emise de o sursă radioactivă sînt trecute printr-un câmp magnetic, ele sînt deviate diferit (fig. 35).

Substanțele radioactive emană trei tipuri de radiații : α , β și γ .

R a d i a Ț i i l e α sînt deviate în mică măsură în cîmp electric și cîmp magnetic. Ele pot străbate spațiul cu o viteză mare (circa 20 000 km/s); în drumul lor ionizează aerul sau gazul pe care îl străbat. Au o slabă putere de pătrundere.

Distanța medie străbătută de o particulă pînă la dispariția acțiunii ei de ionizare se numește *parcurs* și este o constantă caracteristică pentru fiecare substanță radioactivă.

Din devierile în cîmp electric (sau magnetic) s-a dedus că radiațiile α sînt formate din particule încărcate pozitiv. Sarcina electrică a unei particule α este $9,3 \cdot 10^{-10}$ u. e. s. (deci de două ori mai mare decît a electronului), iar masa particulei α este aproximativ de patru ori mai mare decît masa atomului de hidrogen. S-a dovedit mai tîrziu că particulele care formează radiațiile α sînt nuclee de atomi de heliu. Un gram de radium poate emana 37 miliarde particule α într-o secundă.¹⁾

R a d i a Ț i i l e β sînt deviate mai puternic în cîmp electric (sau magnetic) decît radiațiile α . Din devierile suferite, s-a dedus că, similar razelor catodice, radiațiile β sînt încărcate negativ; ele sînt formate din electroni care au viteze foarte mari (circa 200 000 km/s). De aceea, radiațiile β au putere de pătrundere mai mare decît radiațiile α ; ele pot străbate o placă de aluminiu cu grosimea de 3 mm. Au însă putere de ionizare mai mică.

R a d i a Ț i i l e γ nu sînt deviate în cîmp electric (sau magnetic), ceea ce dovedește că nu au sarcini electrice. Ele sînt unde electromagnetice ca și razele X, dar cu lungimi de undă mai mici. Au o putere atît de mare de pătrundere, încît străbat plăci groase de oțel. Neavînd sarcină electrică, puterea de ionizare este redusă.

Emisia de radiații γ nu se produce simultan cu aceea a radiațiilor α și β , ci consecutiv; după ce particulele α și β sînt emise din atom, în interiorul atomului se produce imediat o redistribuire a particulelor, care se manifestă cu eliberare de energie, ce apare sub formă de radiații γ .

Pentru identificarea celor trei tipuri de radiații radioactive se folosește o placă fotografică așezată în calea radiațiilor unei substanțe radioactive, asupra căroră acționează un cîmp magnetic. Radiațiile α , β și γ fiind deviate diferit după natura lor, placa fotografică este impresionată în trei locuri diferite (Dacă nu există un cîmp electromagnetic, placa este impresionată într-un singur loc.)

Acțiunea substanțelor radioactive. Radiațiile radioactive se caracterizează prin diferite efecte pe care le produc.

a) *Puterea de ionizare* (adică proprietatea de a face aerul sau alt gaz bun conducător de electricitate). S-a constatat că 1/1 000 mg Ra este suficient să descarce un electroscope aflat în apropiere; această acțiune este datorită în cea mai mare măsură radiațiilor α .

b) *Luminiscenta unor substanțe* (adică emisia de lumină datorită altor cauze decît temperatura înaltă). Unele substanțe, ca sulfura de zinc, vile-

¹⁾ Ca unitate de radioactivitate, numită *curie* (simbol Ci, adoptat la „Congresul de măsuri și greutăți” de la Paris din 1964) se consideră o cantitate de substanță radioactivă în care numărul de dezintegrări pe secundă este $3,7 \cdot 10^{10}$. *Rutherfordul* (rd) corespunde la 1 000 000 dezintegrări pe secundă.

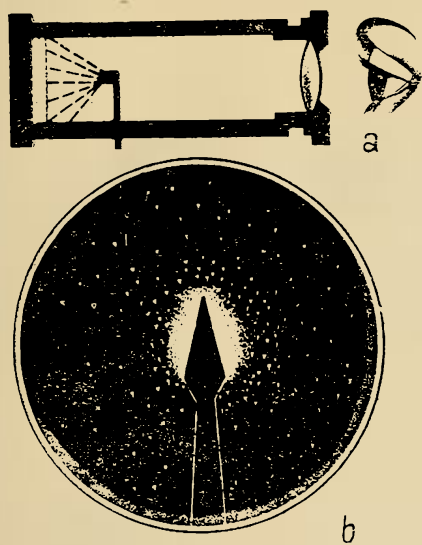


Fig. 36. Spintariscop :
a - secțiune; b - scintilațiile pe ecran.

mitul sau diamantul, cînd sînt iradiate cu radiații α prezintă scînteieri. Fenomenul este numit *scintilație* (în lb. italiană: scintilla = scînteiere), și este datorit formării unei stări electronice excitate (de înaltă energie) a atomilor, respectiv moleculelelor substanței iradiate; energia în exces este emisă apoi imediat ca scînteie de lumină.

După numărul scintilațiilor se poate determina cîte particule α lovesc ecranul, respectiv cîte particule α sînt emanate de o substanță radioactivă într-un timp dat. Aparatul folosit în acest scop, *spintariscopul*, este arătat în fig. 36.

c) *Acțiunea asupra plăcilor fotografice*, respectiv înnegrirea lor. Astfel, cîteva miligrame de o sare de radiu situate în vecinătatea plăcilor fotografice produc înnegrirea acestora în mai puțin de un minut.

d) *Alte acțiuni chimice*. Oxidul de carbon, bioxidul de carbon, amoniacul, acidul clorhidric etc. sînt descompuși în componente de către radiațiile radioactive; tot așa, sub acțiunea acestor radiații, se pot sintetiza compuși respectivi din componentele lor.

e) *Acțiunea fiziologică a substanțelor radioactive*. Pătrunderea radiațiilor radioactive în corpul animalelor produce o acțiune inflamantă și iritantă. Din această cauză mînuirea preparatelor radioactive trebuie făcută cu multă atenție. Prin dozarea cantităților de radiații se poate accelera sau întîrzia creșterea celulelor țesuturilor animale, determinînd acțiuni folositoare sau dăunătoare. În medicină este aplicată acțiunea de distrugere de către radiațiile radioactive, a tumorilor de natură canceroasă.

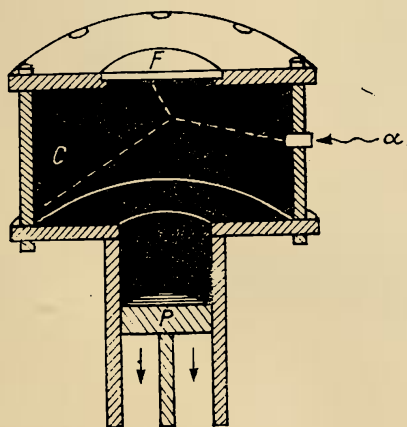


Fig. 37. Camera cu ceață a lui Wilson :

F - fereastră de observație; C - cameră umplută cu vapor și un gaz; P - piston.

Identificarea radiațiilor ionizante. Pentru identificarea radiațiilor ionizante se folosesc detectoare de radioactivitate, ca de exemplu contorul Geiger-Müller, sau camera cu ceață a lui Wilson.

a) *Camera cu ceață a lui Wilson* se bazează pe tendința vaporilor de apă de a fi condensați de ioni de gaze. De aceea, cînd o particulă ionizată trece prin aer suprasaturat cu vapor de apă (sau alt lichid), traiectoria parcursă de particulă devine vizibilă. Camera lui Wilson este formată dintr-un cilindru umplut cu aer saturat cu vapor de apă și închis la partea superioară cu o placă de sticlă și la partea inferioară cu un piston, prin a

cărui mișcare se poate mări volumul cilindrului, provocând depresiune (fig. 37).

Dacă o particulă cu sarcină străbate spațiul în momentul detentei, ionii formați prin trecerea particulei (în urma ionizării moleculelor gazoase) devin centre de condensare pentru picăturile de apă. (Prin detentă are loc răcirea și formare de vapori suprasaturați care, fiind nestabili, se condensează la ciocnire cu particulele electrice). O linie de picături arată vizibil trecerea agentului ionizant; traiectoria respectivă se poate vedea direct sau se poate fotografia. După deviațiile traiectoriilor se pot stabili mărimile sarcinilor și chiar ciocnirile particulelor care străbat camera cu ceață.

b) *Camera cu bule* reprezintă o perfecționare a camerei cu ceață a lui Wilson. În acest dispozitiv, trecerea particulelor ionizante printr-un lichid supraîncălzit, de exemplu izopentan, produce o serie de bule. Drept centre pentru formarea bulelor servesc în acest caz ioni și electroni.

c) *Contorul Geiger-Müller* este format dintr-un cilindru metalic cu perete subțire, având în interior, în lungul axei, un fir de oțel-aluminiu sau oțel-wolfram, bine izolat, care poate fi încărcat la o diferență de potențial de cel puțin 1 000 V, față de peretele tubului. În interior se găsește un gaz rarefiat (fig. 38).

Cînd o particulă cu sarcină electrică pătrunde prin peretele subțire al contorului, în tub se produce ionizarea gazului prezent; are loc o descărcare între perete și firul metalic, efect care se transmite la un amplificator (prevăzut cu tuburi electronice) și în modul acesta se înregistrează într-un numărator mecanic. Astfel fiecare particulă emisă de o substanță radioactivă, care pătrunde în cilindru, este detectată automat.

d) *Contoarele de scintilație* se bazează pe proprietatea radiațiilor ionizante să producă luminiscenta unor substanțe. Deși contoarele de scintilație detectează radiații ionizante, operația depinde mai mult de excitarea electronică decît de ionizare. Drept scintilatori (sau fosfori) se folosesc substanțe anorganice (de exemplu sulfură de zinc activată cu urme de argint) sau organice (de exemplu naftalină, antracen). Contoarele de scintilație sînt sensibile față de toate tipurile de radiații ionizante. Ele sînt mai eficiente decît contoarele Geiger-Müller.

Dezintegrarea radioactivă. Studiindu-se proprietățile radiului s-a observat că în jurul lui se formează două elemente: heliul și emanația, numită și radon. Masa atomică a radiului este 226, a heliului 4 și a radonului 222, ceea ce înseamnă că suma maselor atomice ale celor două elemente rezultate este egală cu masa atomică a elementului de la care au provenit.

Teoria dezintegrării radioactive a fost propusă de *E. Rutherford* și *F. Soddy* (în 1903). Procesele radioactive se produc ca urmare a dezintegrării atomilor. Esența radioactivității constă în dezintegrarea spontană a atomilor substanțelor radioactive; în timpul acestei de-

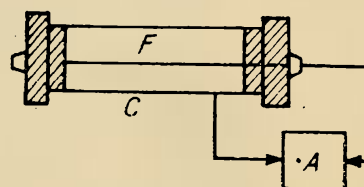


Fig. 38. Schema contorului Geiger-Müller :

F - filament; *C* - cilindru metalic, *A* - amplificator

zintegrări, atomii emit radiații diferite și rezultă atomi ai unui element nou, care este diferit din punct de vedere fizic și chimic de elementul inițial.

Atomii formați în urma dezintegrării radioactive pot fi și ei radioactivi, adică se pot dezintegra la rândul lor în alți atomi, care pot fi și ei radioactivi. În modul acesta, dezintegrarea radioactivă poate continua. Concomitent cu emisia de radiații caracteristice se formează atomi radioactivi din ce în ce mai mici pînă cînd rezultă, ca produs final, un atom stabil. Astfel, prin dezintegrarea radiului rezultă, în final, plumbul (cu masa atomică 206), care este stabil.

Timpul de înjumătățire. Viteza de dezintegrare a elementelor radioactive nu este influențată de temperatură; ea este aceeași la temperaturile cele mai înalte, ca și la temperatura aerului lichid. Prin aceasta, radioactivitatea se deosebește de reacțiile chimice obișnuite, la care viteza de reacție este influențată de temperatură.

Viteza de dezintegrare radioactivă depinde de numărul de atomi ai elementului radioactiv care se dezintegrează pe secundă; există o proporționalitate între activitatea radioactivă, durata acestei activități și cantitatea de substanță radioactivă.

Intensitatea totală a radiațiilor emise de un element radioactiv scade permanent. *Intervalul de timp în decursul căruia se dezintegrează în medie jumătate din numărul de atomi instabili se numește timpul (perioada) de înjumătățire a elementului radioactiv respectiv.* El se notează cu $T_{1/2}$.

Viteza cu care atomii (sau nucleele) radioactivi se dezintegrează (adică viteza de emisie de particule α sau β) este direct proporțională cu numărul N de atomi radioactivi prezenți :

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N.$$

Prin integrare expresia devine :

$$N = N_0 e^{-\lambda t},$$

unde N_0 este numărul de atomi prezenți la un moment dat ($t = 0$), N fiind numărul de atomi ce rămîn nedezintegrați după un timp t ; e este baza logaritmilor naturali, iar λ — o constantă caracteristică pentru fiecare element radioactiv, numită *constantă de dezintegrare* (sau *constantă radioactivă*). Ea reprezintă probabilitatea de dezintegrare a unui nucleu, raportată la unitatea de timp. De exemplu, la toriu $\lambda = 1,3 \cdot 10^{-18} \text{ s}^{-1}$.

Valoarea $\frac{1}{\lambda} = \tau$ indică intervalul de timp în decursul căruia numărul de nuclee N_0 scade în medie la $N_0/2$; ea reprezintă *viața medie* a atomilor elementului radioactiv.

Timpul de înjumătățire este legat de constanta de dezintegrare λ prin relația :

$$T_{1/2} = 0,69315 \frac{1}{\lambda}.$$

Se observă că $T_{1/2}$ este independent de cantitatea inițială de substanță radioactivă.

Timpul de înjumătățire variază de la milionimi de secundă, în cazul elementelor foarte nestabile, la miliarde ani în cazul elementelor foarte stabile. Astfel, timpul de înjumătățire pentru uraniul-238 este 4 565 000 000 ani, pentru radon 3,825 zile etc.

Serii de dezintegrare. Prin faptul că un element radioactiv se transformă prin dezintegrare într-un alt element radioactiv, din care, la rândul lui poate rezulta un al treilea element radioactiv, și din acesta un al patrulea etc., se obține un șir întreg de produse de dezintegrare radioactivă. Totalitatea produselor de dezintegrare rezultate dintr-un element radioactiv reprezintă *seria de dezintegrare a elementului respectiv*.

În natură există trei elemente radioactive de la care derivă câte o serie de dezintegrare : actiniul, toriul și uraniul (fig. 39). În toate aceste serii de dezintegrare radioactivă, produsul final este plumbul. (Mai există încă o serie de dezintegrare radioactivă, începând cu elementul transuranic 93, neptuniul, produsul final de dezintegrare fiind bismutul.)

Echilibrul radioactiv. Dacă diferitele substanțe radioactive care formează o serie nu sînt separate între ele, ci rămîn împreună, adică fiecare în prezența substanței generatoare (mamă) de la care a provenit, cu timpul se stabilește o anumită stare de echilibru radioactiv cînd substanța generată se dezintegrează cu aceeași viteză cu care a fost generată.

Dacă se notează substanța radioactivă generatoare cu (1) și substanța generată prin dezintegrare cu (2), condiția pentru echilibru radioactiv este :

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2$$

ținînd seama că $\lambda_1 N_1$, fiind viteza de dezintegrare a substanței radioactive generatoare (1), este totodată și viteza de formare a substanței generate (2), iar $\lambda_2 N_2$ este viteza de dezintegrare a acesteia din urmă.

În general, între constantele de dezintegrare $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$, ale elementelor componente ale unei serii, și numerele $N_1, N_2, N_3, \dots$ ale atomilor

¹⁾ Această relație rezultă din expresia :

$$N = N_0 e^{-\lambda t},$$

cînd $t = T_{1/2}$ și $N = \frac{N_0}{2}$, adică :

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda T_{1/2}}$$

$$\text{de unde } T_{1/2} = \frac{1}{\lambda} \ln 2 = \frac{1}{\lambda} \cdot 0,69315.$$

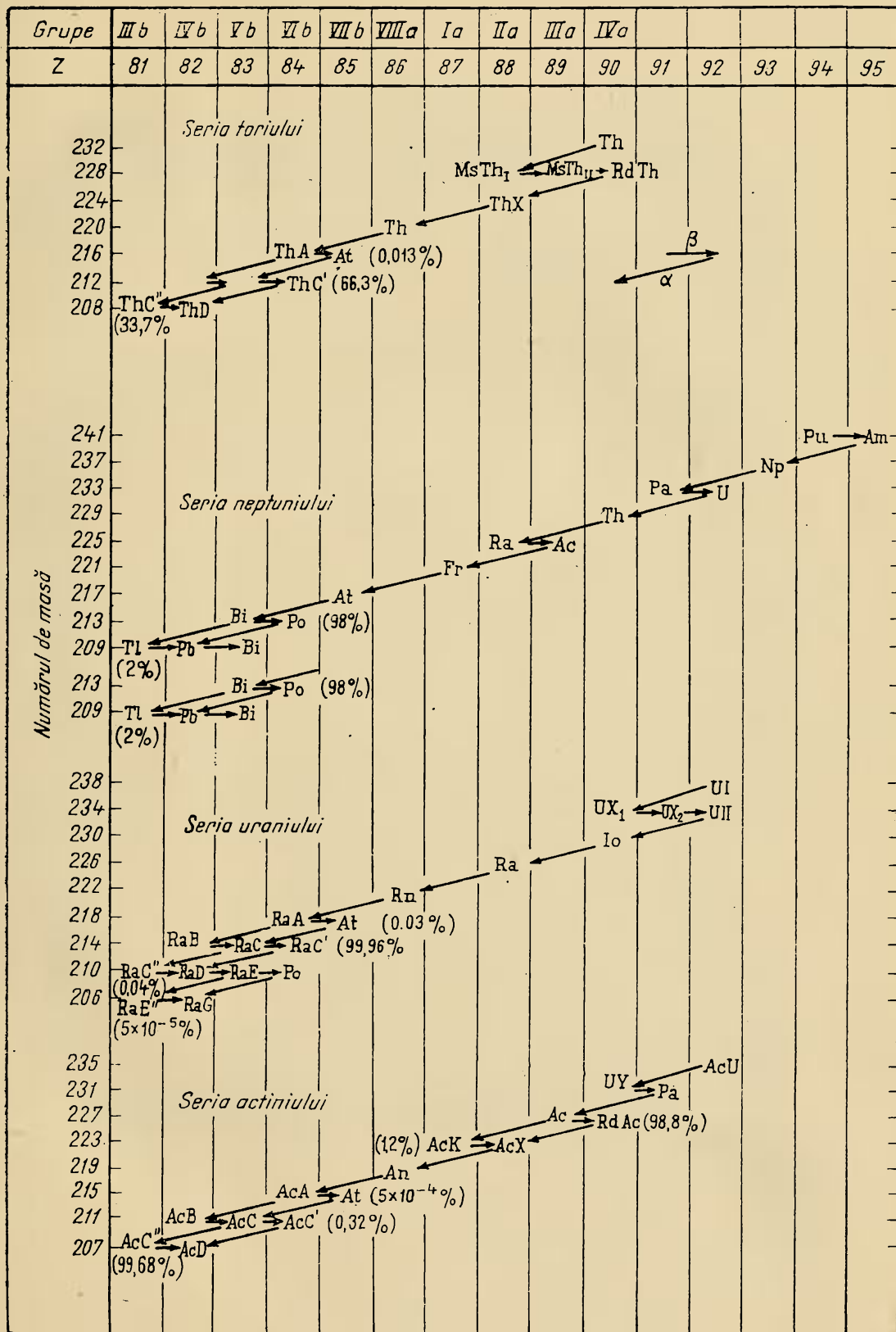


Fig. 39. Seriile transformărilor radioactive ale toriului, neptuniului, uraniului și actiniului.

diferitelor specii radioactive din serie, prezente în sistem la echilibru, se poate stabili relația :

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \lambda_3 N_3 = \dots$$

Cantitățile diferitelor substanțe radioactive existente în stare de echilibru radioactiv sînt invers proporționale cu constantele de dezintegrare λ și direct proporționale cu timpurile de înjumătățire respective, $T_{1/2}$. Astfel, ținînd seamă că timpul de înjumătățire al radiului este 1 620 ani, iar al emanației este de 3,825 zile, înseamnă că, la echilibru, substanțele se vor găsi în același raport ca 1 620 ani : 3,825 zile, adică 155 000. Aceasta înseamnă că la 155 000 atomi de radium există 1 atom de emanație. În mod similar, din raportul dintre timpul de înjumătățire al uraniului ($4,515 \cdot 10^9$ ani) și cel al radiului (1 620 ani) rezultă că 1 000 kg uraniu sînt în echilibru radioactiv cu 0,3 g radium. Așa se explică de ce mineralele de uraniu nu pot conține o cantitate mai mare de radium decît aceea indicată de echilibrul radioactiv.

Echilibrele radioactive se stabilesc în anumite intervale de timp. De aceea cunoașterea dezintegrării radioactive a permis calcularea vîrstei pămîntului.

Într-o serie de elemente radioactive în echilibru, cantitatea din fiecare element rămîne constantă. Cantitatea din ultimul element al seriei, care nu mai este radioactiv, crește însă cu o viteză perfect constantă. De aceea, în mineralele de uraniu în care se găsește totdeauna plumb, ca produs final al dezintegrării radioactive, plumbul se acumulează cu o viteză constantă în timp. Deci, din calculul timpului necesar pentru cantitatea de uraniu ca să producă cantitatea de plumb prezentă în același mineral, se poate stabili vîrsta mineralului. Așa s-a stabilit vîrsta de 1 640 milioane ani a unor asemenea minerale. Alte metode de determinare a vîrstei mineralelor se bazează pe raportul heliu-uraniu, respectiv heliu-radium (1 g uraniu produce anual $1,1 \cdot 10^{-7}$ ml heliu). Această metodă a permis stabilirea vîrstei și a unor meteoriți.

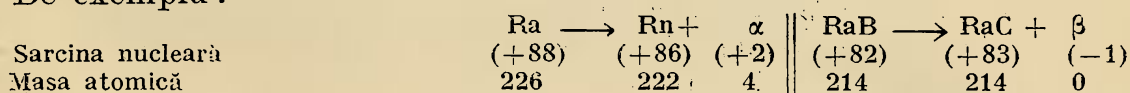
Legea deplasării. Transformările radioactive se produc fie prin emisie de particule α , fie prin emisie de particule β .

Aceste observații au dus la formularea, de către *F. Soddy* și *K. Fajans*, a legii deplasării radioactive :

— în urma unei emisii de particule α rezultă un element care se găsește situat în sistemul periodic, cu două grupe la stînga față de elementul din care provine ;

— în urma unei emisii de particule β rezultă un element care se găsește situat în sistemul periodic, cu o grupă la dreapta față de elementul din care provine.

De exemplu :



Cînd nucleul unei specii radioactive emite o particulă β , adică un electron, sarcina nucleului crește cu o unitate¹⁾.

¹⁾ Emisia unui electron din nucleu înseamnă trecerea unui neutron într-un proton (v. „Neutroni“).

Legea deplasării, indicînd așezarea produselor de dezintegrare în sistemul periodic, permite și stabilirea maselor atomice ale elementelor rezultate.

Izotopi. Necesitatea de a așeza elementele rezultate prin dezintegrare radioactivă în locurile din sistemul periodic ocupate de elemente cunoscute, cu care se aseamănă din punct de vedere chimic, dar se deosebesc din punctul de vedere al maselor atomice și, uneori, din punctul de vedere al stabilității atomilor, a dus la definirea noțiunii de *izotop*. De exemplu, ioniul, care rezultă din dezintegrarea uraniului și are sarcina nucleară 90, este identic, din punct de vedere chimic, cu elementul 90 din sistemul periodic, toriul; masa lui atomică este însă puțin diferită. Tot așa, radiul A, alt produs de dezintegrare a uraniului, cu sarcina nucleară 84, este identic, din punct de vedere chimic, cu elementul 84, poloniul, însă puțin diferit ca masă atomică.

Descoperirea plumbului în diferite minereuri radioactive a arătat că masa atomică a acestui plumb este diferită după natura minereului. Astfel, plumbul obținut din minereurile de uraniu are masa atomică între 206,01 și 206,08, în timp ce plumbul extras din minereurile de toriu are masa atomică cuprinsă între 207,8 și 207,9.

De asemenea s-a stabilit că plumbul obișnuit cu masa atomică 207,19 este alcătuit din patru specii de plumb cu mase atomice cuprinse între 204 și 208, în anumite proporții (1,5% plumb cu masa izotopică ¹⁾ 204,037, 23,6% plumb cu masa izotopică 206,039, 22,6% plumb cu masa izotopică 207,041 și 52,3% plumb cu masa izotopică 208,042.

Și alte elemente sînt formate din amestecuri, în proporții constante, de atomi cu mase diferite. La oricare din aceste elemente, atomii care formează amestecul au aceeași configurație electronică.

Speciile de atomi care au același număr de electroni, dar mase atomice diferite, se numesc izotopi. Numele vine de la cuvintele grecești *isos topos* care înseamnă în același loc, deoarece ei se găsesc în același loc în sistemul periodic (sub același număr de ordine).

Deoarece nucleeele izotopilor conțin același număr de protoni, diferența în masele lor atomice rezultă din numărul diferit de neutroni din nucleu (v. „Structura nucleului atomic“). De aceea, izotopii mai sînt definiți *drept specii nucleare avînd număr egal de protoni, dar număr diferit de neutroni.*

De asemenea, ținînd seamă că numărul de protoni și de neutroni din nucleu formează *numărul de masă*, o altă definiție a izotopilor este: *specii nucleare avînd același număr atomic, dar cu numere de masă diferite.*

Deoarece structura învelișului electronic al atomilor influențează proprietățile chimice ale elementului respectiv, izotopii unui atom avînd aceeași configurație electronică, au aceleași proprietăți chimice. Masa nucleului atomic (adică masa atomică) influențînd proprietățile fizice ale atomului înseamnă că avînd mase atomice diferite, izotopii unui atom au unele proprietăți fizice diferite.

¹⁾ Prin masa izotopică se înțelege masa atomului unui izotop.

Fenomenul de izotopie se întâlnește atât la elemente radioactive cât și la elemente stabile. Însă, în timp ce izotopii elementelor stabile se deosebesc numai prin masa atomică, izotopii elementelor radioactive se deosebesc între ei atât prin masa atomică, cât și prin proprietățile radioactive. Astfel, la hidrogen s-au descoperit trei izotopi: izotopul cu numărul de masă 1 și cu masa izotopică 1,008, numit și *protiu* (care se găsește în proporție de 99,985%); cel cu număr de masă 2 și cu masa izotopică 2,015, numit *deuteriu* (care se găsește în proporție de 0,015%); cel cu număr de masă 3 numit *tritiu*, care este nestabil, fiind radioactiv.

Oxigenul este un amestec de trei izotopi: unul cu numărul de masă 16 (în proporție de 99,76%), altul cu numărul de masă 17 (în proporție de 0,04%) și al treilea cu numărul de masă 18 (în proporție de 0,20%¹⁾).

Uraniul (masa atomică 238,03) este un amestec de trei izotopi: izotopul cu numărul de masă 238 (în proporție de 99,282%), izotopul cu numărul de masă 235 (în proporție de 0,712%) și izotopul cu numărul de masă 234 (în proporție de 0,005%).

Valorile fracționare ale maselor atomice ale multor elemente sînt datorite faptului că elementele respective sînt un amestec de izotopi în diferite proporții, cum și defectului de masă (v. „Energia de legătură a nucleelor atomice“).

Cele mai importante caracteristici ale nucleului atomic fiind numărul sarcinilor pozitive, adică numărul de ordine sau numărul atomic, și masa nucleului, exprimată prin numărul de masă (care este aproape egală cu masa atomică), pentru notarea izotopilor, la simbolurile chimice ale elementelor se scrie sus, în stînga, numărul de masă și jos, în stînga, numărul de ordine. De exemplu, ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H}$, ${}^3_1\text{H}$, sau ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{17}_8\text{O}$, ${}^{18}_8\text{O}$.

Diferența de masă între izotopi este pusă în evidență cel mai bine în cîmp electric și cîmp magnetic. De aceea, pentru determinarea maselor izotopice se folosește mult spectrograful de masă.

În *spectrograful de masă* (fig. 40), un fascicul de ioni cu sarcină pozitivă, provenit dintr-o sursă de ioni (unde atomii din vaporii substanței examinate sînt ionizați prin bombardare cu electroni), trece prin două fante,

¹⁾ Pînă recent, masa atomică a oxigenului, determinată pe cale chimică, a fost considerată 16,000, iar a 1/16 parte din această masă, ca unitate de masă atomică. Cînd însă, pe baza determinărilor cu spectrograful de masă, s-a stabilit că oxigenul este un element mixt, s-a decis să se raporteze masele atomice la izotopul ${}^{16}\text{O}$, care este mai abundent în oxigenul obișnuit. Ca urmare, pe lîngă *scara de mase atomice chimice*, obișnuită, s-a mai introdus o *scară de mase atomice fizice*, unitatea de masă atomică fiind 1/16 parte din masa izotopului ${}^{16}\text{O} = 16,000\,000$. Rezultă că 1 amu în scara de mase atomice chimice era de 1,000275 ori mai mare decît 1 amu în scara de mase atomice fizice. (În scara de mase atomice fizice oxigenul obișnuit avea masa atomică 16,00440.)

Pentru a evita două serii de mase atomice și ținînd seama că masa izotopului ${}^{12}\text{C}$ se poate stabili cu precizie mai mare decît masa izotopului ${}^{16}\text{O}$, s-a introdus scara de mase atomice unică raportată la izotopul ${}^{12}\text{C} = 12,000\,000$; deci, ca unitatea de masă atomică este considerată în prezent 1/12 din masa atomică a izotopului ${}^{12}\text{C}$ (v. tabela de mase atomice).

Această nouă bază de mase atomice prezintă avantajul că valorile maselor pot fi stabilite cu aceeași exactitate ca și pe baza ${}^{16}\text{O} = 16$; de asemenea, valorile maselor atomice sînt modificate în mod cu totul neesențial.

după care este supus acțiunilor unui câmp electric și unui câmp magnetic, astfel încât deplasările produse de cele două câmpuri sînt compensate exact. În modul acesta, ionii capătă aceeași viteză, deși au mase diferite. Trecînd prin câmp magnetic, ei sînt deviați diferit după masa lor. Ca urmare, toți ionii de o anumită specie izotopică vor impresiona o placă fotografică în același loc, producînd o linie definită. Dacă fasciculul este format din particule cu mase diferite, pe placă vor apărea o serie de linii, fiecare corespunzînd particulelor de o anumită masă. Fotogramele obținute se aseamănă oarecum cu fotografiile de spectre ; de aceea au fost numite *spectre de masă*.

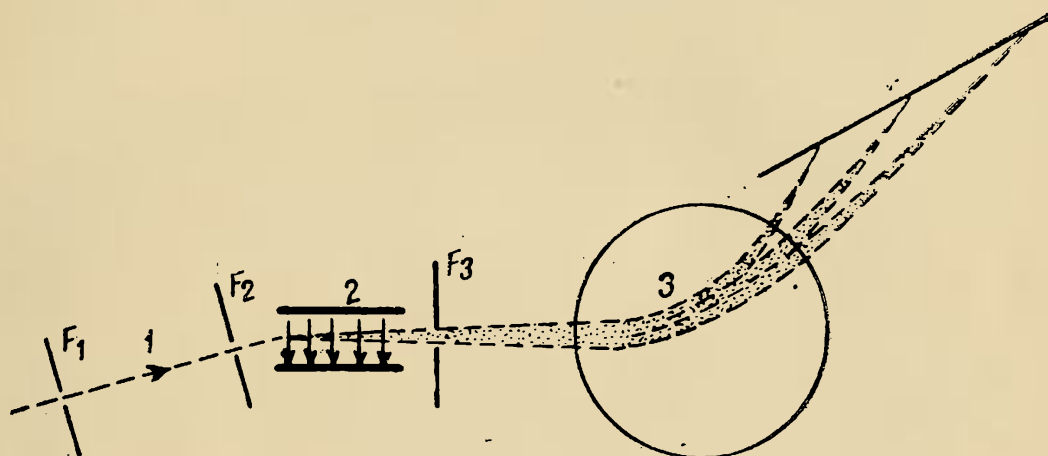


Fig. 40. Principiul spectrografului de masă :

1 — fascicul ionic ; 2 — câmp electric ; 3 — câmp magnetic ; 4 — placă fotografică.

Spectograful de masă a fost mult perfecționat în ultimii ani. Pentru măsurători de abundență a izotopilor se folosesc spectrometre de masă, în care razele sînt detectate și măsurate electric.

În afară de metoda cu spectrografe de masă din ce în ce mai perfecționate, se mai folosesc ca alte metode de separare izotopilor : difuziunea gazelor prin pereți poroși, termodifuziunea prin pereți verticali cald-rece, distilarea fracționată, centrifugarea, schimburi chimice etc.

Descoperirea izotopilor a ridicat problema dacă izotopii trebuie să fie considerați ca elemente diferite sau ca un singur element. Din cauza identității proprietăților chimice ale izotopilor și a dificultății separării lor s-a stabilit ca un element chimic să fie caracterizat de numărul de ordine al atomilor. Deci un element poate fi format din atomi cu același număr de masă (atomi identici) sau din atomi cu numere de masă diferite (izotopi). Elementele alcătuite din atomi cu aceeași masă se numesc *elemente pure* sau *unitare*, cele formate dintr-un amestec de izotopi se numesc *elemente mixte*. De exemplu, vanadiul, manganul, cobaltul sînt elemente unitare, iar clorul, potasiul, carbonul, calciul, staniul sînt elemente mixte.

Izobari. Cercetîndu-se compoziția diferitelor elemente mixte s-a constatat că unele elemente conțin cîte un izotop cu aceeași masă, dar cu sarcina nucleului diferită. De exemplu, argonul, potasiul și calciul au printre

izotopii lor câte un izotop cu masă atomică 40 : ${}^{40}_{19}\text{K}$, ${}^{40}_{18}\text{Ar}$, ${}^{40}_{20}\text{Ca}$. Acești izotopi au însă configurații electronice diferite și, prin urmare, proprietăți chimice diferite.

Atomii cu mase atomice identice, dar cu proprietăți chimice diferite, și care aparțin deci unor elemente diferite, se numesc izobari (cuvîntul derivă de la *isos baros* care înseamnă în lb. greacă aceeași greutate).

O specie atomică caracterizată prin compoziția nucleului ei, adică prin numărul de neutroni și protoni conținuți, se numește în mod general *nuclid*. Astfel radiul B și radiul C sînt *nuclizi izobarici*, pe cînd radiul A și radiul C' sînt *nuclizi izotopici*.

CHIMIA NUCLEARĂ

Protoni. Descoperirea fenomenelor radioactive, stabilirea faptului că particulele α sînt nuclee de heliu, constatarea că prin dezintegrare radioactivă radiul se transformă în emanatie (radon) și, mai departe, în alte substanțe radioactive, au arătat că nucleele atomilor sînt formații complexe care conțin particule structurale.

Studiul structurii complexe a nucleului atomic a făcut un pas mare cînd, prin ciocnirea cu particule α , de mare viteză, s-a reușit transformarea unor atomi stabili în atomi ai altor elemente.

Această primă reacție nucleară a fost realizată, în 1919, de către Rutherford și colaboratorii lui. Ei au folosit un dispozitiv alcătuit dintr-un recipient metallic în mijlocul căruia era așezată, pe un suport, o substanță radioactivă (RaC) emițătoare de radiații α . Într-un perete lateral era prevăzut un ecran luminescent (fig. 41).

În prezența aerului nu s-a observat nici un fenomen deosebit; cînd însă aerul din recipient a fost înlocuit cu azot pur, au apărut scintilații pe ecran, fenomen ce părea curios, deoarece particulele α au un parcurs mai mic decît distanța de la sursa radioactivă pînă la ecran.

Cercetînd compoziția gazului din recipient, Rutherford a constatat, pe lîngă azot, prezența oxigenului, cum și a unor particule cu sarcină pozitivă, dovedite a fi nuclee de hidrogen (protoni), care produc scintilațiile pe ecran. El a explicat formarea oxigenului și a protonilor ca o consecință a ciocnirii particulelor α cu nucleele atomilor de azot, cînd se produce o expulzare de protoni, iar nucleele de azot devin nuclee de oxigen.

Într-adevăr, încorporînd o particulă α (${}^4_2\text{He}$), nucleul atomului de azot cîștigă două sarcini pozitive, din care pierde una prin expulzarea unui proton (${}^1_1\text{H}$); deci numărul lui atomic se mărește cu o unitate ($7 + 2 - 1 = 8$). Totodată, masa lui crește cu patru

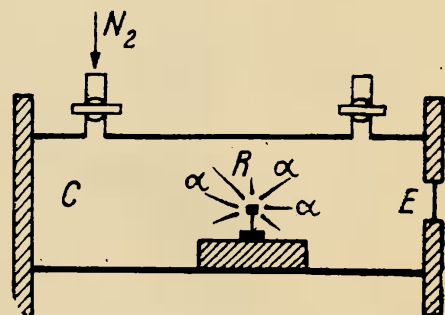
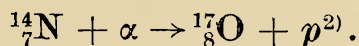


Fig. 41. Schema dispozitivului lui Rutherford pentru observarea dezintegrării nucleelor atomice:

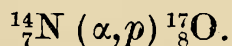
C — cameră cu azot; R — substanța radioactivă; E — ecran luminescent.

unități de masă atomică, din care pierde una¹⁾; deci numărul lui de masă se mărește cu trei unități de masă atomică ($14 + 4 - 1 = 17$). Nucleul rezultat este al unui element cu număr atomic 8 și masă atomică 17, adică al unui izotop de oxigen. Reacția nucleară care se produce este:



Fiecare simbol reprezintă nucleul elementului respectiv; numărul atomic se scrie jos, la stînga, și numărul de masă sus, la stînga simbolului. Ca urmare, suma numerelor de masă, ca și aceea a sarcinilor pozitive, trebuie să fie egală în ambele părți ale ecuației de dezintegrare.

Pentru scrierea reacțiilor nucleare se poate folosi și o notație prescurtată, conform căreia, între simbolul nucleului inițial și cel al nucleului rezultat se introduce o paranteză în care se scrie întâi simbolul particulei sau radiației incidente și apoi acela al particulei sau radiației emise. De exemplu:



Obținerea oxigenului din azot în urma bombardării acestuia cu particule α , proces care poate fi considerat o adevărată *transmutație a elementelor*, reprezintă prima observare a unei transformări artificiale a atomului. Spre deosebire de procesele radioactive, unde atomii se dezintegrează spontan, în cazul de față transformarea unui nucleu atomic și, prin aceasta, transformarea unui element chimic în altul, se face pe cale experimentală, dirijat.

După reușita acestei experiențe, care a dovedit prezența protonilor în nucleul atomic, *E. Rutherford* și *J. Chadwick* au început să bombardeze cu particule α de viteză mare și alte elemente (între bor și potasiu) și au observat că se pot expulza protoni din nucleul acestora (cu excepția unor elemente cu nucleul foarte stabil ca: oxigen, carbon).

Nucleele elementelor mai grele (cum sînt Ti, V, Cr, Ni etc.) avînd mulți protoni, deci multe sarcini pozitive, au mare putere de respingere pentru particulele α . De aceea, pentru a fi posibilă expulzarea de protoni din asemenea nuclee, trebuie să se imprime particulelor α , printr-un mijloc oarecare, o viteză de pătrundere deosebit de mare.

Neutroni. În 1920, Rutherford a sugerat ideea existenței unor particule numite de el *neutroni*, care nu au sarcină electrică și a căror masă este aproape egală cu unitatea; existența lor însă nu a fost evidențiată pe cale experimentală timp de mulți ani.

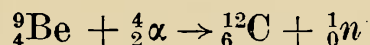
În 1930, *W. Bothe* și *H. Becker* au observat că dacă se supun acțiunii radiațiilor α unele metale sau nemetale cu masă atomică mică, cum sînt beriliul sau borul, acestea emit radiații cu putere de pătrundere mai mare decît a razelor γ , capabile să străbată plăci groase de plumb. Ulterior,

¹⁾ Protonul are masa 1,00757 amu, iar particula α are masa 4,00279 amu.

²⁾ În reacții nucleare, protonul poate fi notat și cu ${}^1_1\text{p}$ sau p , în afară de ${}^1_1\text{H}$, după cum helionul poate fi notat și cu ${}^4_2\alpha$ sau α , în afară de ${}^4_2\text{He}$.

Chadwick a constatat că aceste radiații sînt formate din particule cu masă practic identică cu a protonilor, însă fără sarcină electrică care, în consecință, sînt *neutronii* postulați de Rutherford.

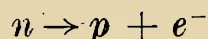
La bombardarea beriliului cu particule α , o dată cu expulzarea neutronilor, nucleul de beriliu se transformă într-un nucleu de carbon :



Neutronii avînd masa apropiată de unitate ¹⁾ și fiind fără sarcină electrică, se notează 1_0n .

Neavînd sarcină electrică, neutronii pot străbate învelișurile de electroni ale atomilor și nu smulg electronii din orbite, adică nu au acțiune ionizantă ; de asemenea, ei nu sînt supuși atracției sau respingerii în câmpuri electrice sau magnetice. Așa se explică puterea mare de pătrundere a neutronilor. Numai atunci cînd se lovesc de nucleul unui atom, cum ar fi nucleul atomului de hidrogen, ei pot fi opriți.

Cu toată absența sarcinii, neutronul are un moment magnetic. Masa neutronului (1,00895) este superioară sumei maselor protonului (1,00757) și a electronului (0,00055). De aceea, neutronul prezintă o oarecare instabilitate. Experiența a demonstrat în adevăr că neutronul se disociază spontan :



Se presupune că neutronul, deși ca întreg este neutru, are un miez încărcat slab negativ, înconjurat de un nor, avînd spre interior sarcină slab negativă, iar spre exterior sarcină slab pozitivă.

Întrucît neutronii sînt expulzați din nucleul atomic la bombardarea acestuia cu particule α , înseamnă că ei, ca și protonii, sînt particule constitutive ale nucleului.

Pozitroni. După descoperirea protonilor și a neutronilor s-a tras concluzia că nucleul atomic este format din protoni și neutroni. S-a observat, însă, că la unele transmutații atomice, mai apare un alt tip de radiații, și anume radiații de *pozitroni*. Aceste particule sînt foarte mobile, au masa identică cu a electronului, însă au sarcina electrică pozitivă ²⁾. De aceea, uneori, se numesc *electroni pozitivi*. Notăția lor în chimia nucleară este ${}^0_{+1}e$ sau e^+ sau β^+ , spre a-i deosebi de electroni ³⁾ ${}^0_{-1}e$ sau e^- sau β^- .

Pozitronii au fost descoperiți în 1932, de către *C. D. Anderson*, în razele cosmice. Ei pot fi obținuți însă și pe alte căi, de exemplu prin acțiunea unor radiații cu mare putere de pătrundere, cum sînt razele γ , asupra unor metale. Viața pozitronilor este foarte scurtă (de ordinul

¹⁾ Neutronul are masa 1,00895 amu.

²⁾ Pozitronii nu trebuie confundați cu razele pozitive (p^+) numite și *raze canal*, care sînt formate din ioni pozitivi rămași din atomii de gaze ionizate.

³⁾ Pentru a diferenția radiațiile de electroni de radiațiile de pozitroni, se vorbește de radiații β^- , respectiv radiații β^+ . În cazul substanțelor radioactive naturale, prin radiații β se înțeleg de obicei radiații β^- .

10^{-8} s) deoarece ciocnindu-se în drumul lor cu electroni, se anihilează transformându-se în doi fotoni :

$$e^+ + e^- = 2\gamma.$$

Această reacție se poate produce și invers, și anume din două radiații γ poate rezulta o pereche de particule e^+ și e^- , particule care nu au masă de repaus și a căror energie este aproximativ egală cu 0,51 MeV.

Pozitronii au mare importanță în transformările nucleare; ei apar mai ales în reacțiile de radioactivitate provocată artificial.

Neutrino. Pentru a explica de ce particulele β^- emise de un anumit tip de nuclee au energii diferite, *W. Pauli* a presupus în 1931 că, o dată cu fiecare electron, se emite și o particulă fără sarcină, cu masa de repaus zero, pe care *E. Fermi* a numit-o ulterior *neutrino* (în limba italiană = neutron mic); ea se notează cu ν . Neutrino și electronii sînt emiși simultan în cursul transformărilor radioactive; ei se găsesc de asemenea printre produsele de dezintegrare a mezonilor.

Mezoni. În 1935, *H. Yukawa*, studiind stabilitatea nucleului atomic, a enunțat ideea existenței unor particule cu sarcină pozitivă sau negativă, a căror masă este intermediară între aceea a electronului și a protonului, și care au fost numite *mezoni*. Ulterior, aceste particule au fost descoperite și în razele cosmice. Mezonii se pot obține în laborator prin acțiunea unor particule cu energie foarte mare asupra atomilor diferitelor elemente. Formarea lor este datorită interacțiunilor de schimb și combinărilor particulelor elementare.

După masa lor, se deosebesc trei grupe de mezoni : 1) mezonii *L*, care au masă mică ; 2) mezonii *K*, a căror masă este intermediară între masele mezonilor *L* și masa protonului ; 3) mezonii *H* sau hiperonii, a căror masă este cuprinsă între masa protonului și masa deuterionului.

Dintre *mezonii L*, mai importanți sînt mezonii μ și mezonii π .

Mezonii μ (miuonii) au aceeași sarcină cu pozitronul, respectiv electronul, dar masa $207 m_e$ ¹⁾. Perioada lor de existență este foarte scurtă ($2,1 \cdot 10^{-6}$ s). Ei se descompun într-un pozitron, respectiv electron, și doi neutrino :

$$\mu^+ \rightarrow e^+ + 2\nu + 105 \text{ MeV}^2)$$

$$\mu^- \rightarrow e^- + 2\nu + 105 \text{ MeV}.$$

Mezonii π (pionii) au sarcină pozitivă, negativă sau nulă. Mezonii cu sarcină au masa de $273 m_e$, deci mai mare decît a mezonilor μ , iar perioada de existență mai scurtă ($2,5 \cdot 10^{-8}$ s). Ei se dezintegrează într-un mezon μ cu sarcină de același semn și un neutrino :

$$\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu + 34 \text{ MeV}.$$

$$\pi^- \rightarrow \mu^- + \nu + 34 \text{ MeV}.$$

Mezonii neutri, π^0 , au masa de $264 m_e$ și o perioadă de existență extrem de scurtă (10^{-14} s); ei se dezintegrează spontan în doi fotoni :

$$\pi^0 \rightarrow 2\gamma + 135 \text{ MeV}.$$

¹⁾ m_e = masa electronului.

²⁾ 1 MeV = 1 megaelectron-volt = 1 milion electron-volți.

Mezonii π intervin în legăturile dintre particulele elementare în nucleele atomilor, asigurând stabilitatea nucleului atomic.

Mezonii K au masa de circa $1\,000\,m_e$. Sarcina lor este pozitivă, negativă sau nulă. Viața acestor mezoni grei este de ordinul a 10^{-8} s.

Mezonii H sau hiperonii au masele cuprinse între $2\,180$ și $2\,600\,m_e$; deci sînt particule grele. Perioada lor de existență este puțin mai mică decît aceea a mezonilor K (de ordinul 10^{-10} s).

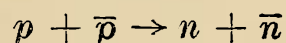
În mecanica cuantică fiecare microparticulă are proprietăți ondulatorii, deci i se asociază funcții de undă corespunzătoare.

Antiparticule. Tratarea problemelor cu ajutorul metodelor cuantice conduce la ecuații, prin a căror soluționare se obțin valori atît pozitive cît și negative. În cazul electronului s-a demonstrat că valorilor negative le corespunde electronul, iar valorilor pozitive le corespunde pozitronul. Descoperirea pozitronilor în razele cosmice a confirmat valabilitatea prevederilor teoretice.

S-a ajuns la concluzia că toate rezultatele teoriei pot fi deduse din principiul simetriei de sarcină, adică pentru fiecare particulă cu masă m , spin $1/2$, sarcină e și moment magnetic μ , există o „antiparticulă“, care are masă m și spinul $1/2$, dar sarcina $-e$ și momentul magnetic $-\mu$. Acest principiu nu este valabil însă numai pentru particulele care au sarcină, ci se extinde asupra tuturor particulelor elementare. După cum există protoni, neutroni etc., trebuie să existe și antiprotoni, antineutroni, antineutrini etc., cu proprietăți bine definite: masa egală cu masa particulelor respective, spinul trebuie să coincidă cu spinul particulelor, sarcina egală și de semn contrar cu cea a particulelor, iar momentul magnetic cu semn opus momentului magnetic al particulelor.

Prevederile teoretice ale lui *P. Dirac* cu privire la existența antiparticulelor au fost confirmate experimental. Astfel, plăcile fotografice expuse razelor cosmice la înălțimi foarte mari au dat indicații asupra existenței efemere a antiprotonilor în aceste raze. Prin interacțiunea lor cu protoni rezultă radiații γ , cu energie foarte mare. În 1955, *E. Segré* a reușit să obțină antiprotoni pe cale artificială îndreptînd protoni accelerați cu o energie de peste 5,6 miliarde eV (v. „Acceleratori de particule“) asupra unei plăci de cupru. În urma ciocnirii protonilor cu nuclee de cupru au apărut diferite particule, printre care s-au identificat și antiprotoni.

Antiprotonul are masa egală cu a protonului și sarcina de semn opus. El este o particulă stabilă. Cînd un proton se ciocnește cu un antiproton există probabilitatea de neutralizare a sarcinilor electrice ale celor două particule, adică o *reacție de transfer de sarcină*; în acest caz rezultă un neutron și un antineutron:



De obicei, însă, la ciocnire, protonul și antiprotonul se anihilează transformîndu-se în alte forme de substanță; la început rezultă mezoni π (pioni). Mezonii π^- sînt antiparticulele mezonilor π^+ .

Astăzi se cunosc peste 30 particule și antiparticule; unele alcătuiesc substanța și antisubstanța, altele au rol ca material de legătură, iar restul

participă într-un mod sau altul la procesele de transformare reciprocă a unor particule.

Neutrino-ul, electronul și mezonul μ^- împreună cu antiparticulele lor se numesc *leptoni*, adică particule ușoare; mezonii K și hiperonii se numesc *particule stranii* datorită comportării lor ciudate; protonul și neutronul se mai numesc *nucleoni*. Caracteristica esențială a particulelor elementare este spinul lor, exprimat în $h/2\pi$.

În tabela 5 sînt prezentate 30 particule elementare cu indicația unora din caracteristicile lor.

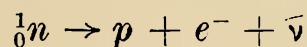
Tabela 5

Caracteristicile unor particule elementare

Clasa de particule	Simbolul particulei	Simbolul antiparticulei	Spinul	Masa m_e	Viața medie s
Foton	γ	γ	1	0	Stabil
Leptoni	ν	$\bar{\nu}$	1/2	0	Idem
	e^-	e^+	1/2	1	Idem
	μ^-	μ^+	1/2	206,8	$2,2 \cdot 10^{-6}$
Mezoni	π^0	π^0	0	264,2	$1,9 \cdot 10^{-16}$
	π^+	π^-	0	273,2	$2,5 \cdot 10^{-8}$
	K^+	K^-	0	966,6	$1,2 \cdot 10^{-8}$
	K^0	$\bar{K}^0$	0	974,2	$1,0 \cdot 10^{-10}$
Nucleoni	p	$\bar{p}$	1/2	1 836,1	Stabil
	n	$\bar{n}$	1/2	1 838,6	$1,01 \cdot 10^3$
Hiperoni	Λ^0	$\bar{\Lambda}^0$	1/2	2 182,8	$2,5 \cdot 10^{-10}$
	Σ^+	$\bar{\Sigma}^+$	1/2	2 327,7	$0,8 \cdot 10^{-10}$
	Σ^0	$\bar{\Sigma}^0$	1/2	2 331,8	$< 10^{-11}$
	Σ^-	$\bar{\Sigma}^-$	1/2	2 340,6	$1,6 \cdot 10^{-10}$
	Ξ^0	$\bar{\Xi}^0$	1/2	2 566	$\approx 1,5 \cdot 10^{-10}$
	Ξ^-	$\bar{\Xi}^-$	1/2	2 580,2	$1,3 \cdot 10^{-10}$

Se observă că dintre toate particulele numai fotonul (γ) și mezonii π^0 nu au antiparticulă.

S-au mai identificat și alte antiparticule, ca de exemplu antineutrino $\bar{\nu}$, a cărei existență a fost prevăzută din noțiunea de *simetrie de sarcină* a particulelor elementare. Astfel, prin dezintegrare β^- a unui neutron, pe lângă un proton și un electron, apare și un antineutrino:



Ca urmare a existenței antiparticulelor s-a format și termenul de *antimaterie*. Dar aceasta nu înseamnă că în afară de lumea materială ar putea exista și o altă lume nematerială. Antimateria trebuie înțeleasă numai ca o formă specială a existenței materiei, necunoscută încă pînă astăzi.

Structura nucleului atomic. Cu excepția hidrogenului, nucleele tuturor atomilor sînt alcătuite din protoni și neutroni. Nucleul atomului de hidrogen, cu numărul de masă 1, este format numai dintr-un singur proton (a cărui sarcină pozitivă egalează sarcina negativă a unicului electron al atomului). Deuteriul, izotopul hidrogenului, cu numărul de masă 2, are însă nucleul format dintr-un proton și un neutron, ${}^2_1\text{D}$ (fig. 42).

Elementul	Hidrogen		Heliu		Litiu		Beriliu
Simbolul	${}^1_1\text{H}$	${}^2_1\text{D}$	${}^3_2\text{He}$	${}^4_2\text{He}$	${}^6_3\text{Li}$	${}^7_3\text{Li}$	${}^9_4\text{Be}$
Masa	1	2	3	4	6	7	9
							
Sarcina	+		+ +		+ + +		+ + + +

Fig. 42. Schema structurii nucleelor atomilor unor elemente.

În nucleul de heliu se găsesc 2 protoni și 2 neutroni, ceea ce explică sarcina $+2$ și masa 4 a acestui nucleu, ${}^4_2\text{He}$. (Există un izotop al heliului al cărui nucleu conține un singur neutron, ${}^3_2\text{He}$.)

Nucleul atomului de litiu este format din 3 protoni și 4 neutroni, ${}^7_3\text{Li}$. Cu cît masa atomică a elementelor este mai mare, cu atît numărul neutronilor din nucleu crește, depășind cu mult numărul protonilor. Așa de exemplu, bromul are 35 protoni și 45 neutroni, iar uraniul are 92 protoni și 146 neutroni. Ca urmare, masa nucleului este egală cu suma maselor protonilor și neutronilor. Atît protonul cît și neutronul avînd masa practic egală cu 1, se poate scrie următoarea relație între numărul de masă al atomului (A), sarcina nucleului (Z) și numărul de neutroni din nucleu (N):

$$A = Z + N.$$

De exemplu, pentru următoarele elemente relația de mai sus este :

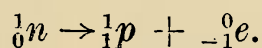
Elementul	Numărul de masă	Sarcina nucleului	Numărul de neutroni
	$A = Z + N$		
H	1	1	0
He	4	2	2
Br	80	35	45
Ag	107	47	60
U	238	92	146

Izotopii unui element avînd aceeași sarcină nucleară, dar mase atomice diferite, conțin în nucleul lor un număr egal de protoni, însă un număr

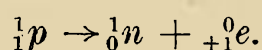
diferit de neutroni. De exemplu, izotopii oxigenului conțin în nucleu 8 protoni și 8, respectiv 9 sau 10 neutroni.

Modelul protono-neutronic al nucleului atomic a fost confirmat de numeroase experiențe.

Apariția, în cursul transmutațiilor nucleare, a pozitronilor și a electronilor, cum și a altor particule, dovedește că în nucleu au loc transformări de particule. Astfel, emisia unui electron înseamnă că un neutron din nucleu s-a transformat într-un proton :



Emisia unui pozitron înseamnă că un proton s-a transformat într-un neutron :



Protonul și neutronul, după cum a enunțat *W. Heisenberg* (1932), pot fi considerate ca stări cuantice diferite ale uneia și aceleiași particule, nucleonul. Când nucleonul are sarcina 1, el este proton ; când are sarcina nulă, el este neutron.

Energia de legătură a nucleelor atomice. Faptul că în nucleu există protoni, care sînt particule cu sarcină pozitivă, dovedește că, în afară de forțele de respingere electrostatice obișnuite între particule cu aceleași sarcini, în nucleu trebuie să mai acționeze forțe speciale de atracție între particule. Aceste forțe de atracție, numite *forțe nucleare*, întrec forțele de respingere și astfel asigură stabilitatea nucleului. Ele nu sînt de natura forțelor electrostatice și nici de natura forței de gravitație, ci de o natură deosebită.

Principala particularitate a forțelor nucleare este raza lor de acțiune foarte mică : aceste forțe sînt foarte mari pe distanțe scurte, dar dispar la distanțe mai mari de 1,4 fermi ¹⁾.

Altă particularitate a forțelor nucleare este independența acțiunii lor de sarcina particulei ; aceasta înseamnă că între doi protoni acționează aceleași forțe nucleare ca și între doi neutroni. Fizicianul *I. Tamm* a încercat să descrie forțele nucleare ca forțe de schimb. După mecanica cuantică, două particule sînt legate între ele cu ajutorul a unei a treia particule cu care interacționează continuu. În 1935, *H. Yukawa* a precizat că interacțiunile nucleare se realizează prin intermediul unor particule cu masă mai mare, și anume mezoni. Ideea esențială a teoriei lui Yukawa este că, după cum atomii și moleculele trec dintr-o stare cuantică în alta prin emisie sau absorbție de fotoni, tot așa și nucleonii pot schimba energia prin emisie sau absorbție a unei „cuante“, avînd masa de repaus superioară celeia a electronului. Astăzi se admite că interacțiunile nucleare se efectuează prin intermediul mezonilor π .

În concluzie, se poate considera ca la distanțe între nucleoni relativ mari (0,7 — 1,5 fermi), forțele nucleare pot fi explicate prin teoria *forțelor de*

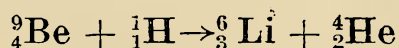
¹⁾ 1 fermi = 10^{-15} cm.

schimb a lui Yukawa. La distanțe mici între centrele nucleonilor (0,4—0,6 fermi), când acționează forțele de respingere foarte mari între aceștia, natura unor asemenea forțe de respingere nu este încă bine cunoscută.

Energia necesară pentru a învinge forțele nucleare, adică pentru a desface nucleul în particulele sale componente, se numește energia de legătură a nucleului.

Energia de legătură se poate măsura și prin energia care se dezvoltă la formarea unui nucleu din protoni și neutroni; ea este rezultatul transformărilor reciproce continue ale protonilor și neutronilor. Energia de legătură caracterizează stabilitatea nucleului; cu cât energia dezvoltată este mai mare, cu atât nucleul format este mai stabil.

În comparație cu energia de legătură a atomilor în molecule, energia de legătură a particulelor elementare în nucleu este de multe milioane de ori mai mare. Astfel, la formarea unei molecule-gram de apă se dezvoltă 68 kcal; dar când, prin bombardarea cu protoni a beriliului se produce un izotop al litiului și heliu:



se dezvoltă o energie corespunzătoare a 49,1 milioane kcal pentru un atom-gram de beriliu transformat.

Pentru a înțelege fenomenele care se produc în nucleele atomice și degajarea de energii trebuie avută în vedere legătura între masă și energie. După cum rezultă din relația lui Einstein:

$$E = mc^2,$$

există o interdependentă între masă și energie; la orice modificare a masei corespunde o modificare a energiei. Așa, de exemplu, s-a constatat că masa atomică a heliului, 4,0026, nu este egală cu suma maselor a doi protoni și doi neutroni, care formează nucleul: $(2 \cdot 1,00757) + (2 \cdot 1,00895) = 4,03304$.

Diferența de $4,03304 - 4,0026 = 0,0304$ amu reprezintă micșorarea masei nucleului și se numește *defect de masă*. Acesta caracterizează energia de legătură a nucleului atomic, echivalentă cu energia eliberată la formarea nucleului.

De exemplu, în cazul nucleului de heliu, energia de legătură este:

$$E = 0,0304 \cdot (3 \cdot 10^{10})^2 = 0,275 \cdot 10^{20} \text{ erg/atom-gram.}$$

Această cantitate enormă de energie, echivalentă cu $6,6 \cdot 10^{11}$ cal¹⁾ ar trebui dată fiecărui atom-gram de heliu (4,0026g), pentru ca nucleele de heliu să se poată dezintegra în protoni și neutroni.

În mod corespunzător s-a calculat și pentru alte elemente defectul de masă al nucleelelor lor, și din acestea, energiile de legătură.

Concordanța perfectă dintre pierderea de masă calculată și cea măsurată confirmă relația lui Einstein; totodată dovedește că legea conservării masei este valabilă și pentru reacțiile nucleare.

¹⁾ Ceea ce reprezintă aproximativ energia care s-ar obține prin arderea a opt vagoane de huilă.

Deși valoarea exactă a energiei de legătură depinde de valență, respectiv de numărul de protoni și neutroni conținuți, ea este de ordinul 8 MeV pentru un nucleon.

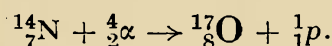
Energia de legătură este emisă din nucleu sub forma de cuante γ , adică fotoni. Aceștia, transportînd energie din nucleu, transportă și o masă egală cu raportul E/c^2 . Ca urmare, masa nucleului devine mai mică decît suma maselor nucleonilor componenți.

Diferența între masa unui nucleu observată și cea calculată prin însumarea maselor particulelor elementare constitutive formează *efectul de îngrămădire* (sau *de condensare*), iar raportul dintre defectul de masă și numărul de masă reprezintă *fracțiunea de îngrămădire* (sau *de condensare*).

RADIOACTIVITATEA ARTIFICIALĂ

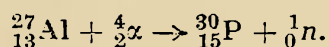
În timpul dezintegrării, elementele radioactive expulzează fie particule α (dezintegrare α), fie electroni (dezintegrare β). Prin urmare, în procesele radioactive, atomii se dezintegrează de la sine.

Experiențe și observații făcute de Rutherford și alții au arătat că dezintegrarea atomilor se poate produce și pe cale artificială. Astfel, se știe, că prin bombardarea azotului cu particule α rezultă protoni și izotopul $^{17}_8\text{O}$:

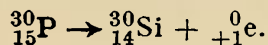


Prin urmare, ca și în cazul substanțelor radioactive naturale, are loc o transformare a nucleului atomic, transformare care însă este provocată de ciocnirea nucleului respectiv cu particule α .

Reacții cu particule α . Studiind acțiunea particulelor α asupra unor substanțe ca : bor, magneziu, aluminiu, soții F. și I. Joliot-Curie au descoperit, în 1934, că, de exemplu, în cazul aluminiului, se emit neutroni și se formează un izotop al fosforului :



Acesta nu este însă stabil : el se dezintegrează de la sine (are un timp de înjumătățire de 3 min 15 s), emițînd pozitroni și formînd un izotop stabil de siliciu :



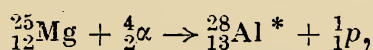
Prin urmare, izotopul $^{30}_{15}\text{P}$ are proprietăți radioactive.

Această experiență a arătat că prin bombardarea cu particule α a unor elemente se obțin, pe cale artificială, elemente (izotopi) cu proprietăți radioactive. Fenomenul a fost numit *radioactivitate indusă* sau *artificială* și reprezintă una din cele mai mari descoperiri ale secolului nostru.

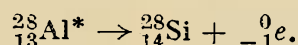
F. și I. Joliot-Curie au numit elementele cu proprietăți radioactive, obținute prin radioactivitate artificială, *radioelemente*, spre a le deosebi de

elementele cu radioactivitate naturală, adică *elementele radioactive*. Izotopii radioelementelor se notează cu o steluță; de exemplu $^{27}_{14}\text{Si}^*$

Cînd magneziul este bombardat cu particule α se expulzează protoni și rezultă un izotop radioactiv al aluminiului :

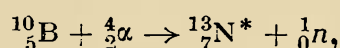


care se transformă imediat, prin emisie de electroni, într-un izotop de siliciu :

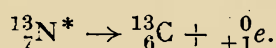


Izotopul $^{28}_{14}\text{Si}$, ca și izotopul $^{30}_{14}\text{Si}$, este stabil.

Tot așa, prin bombardarea borului cu particule α se elimină un neutron și rezultă un izotop radioactiv al azotului :

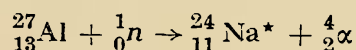


care se dezintegrează mai departe, prin eliminarea unui pozitron, trecînd într-un izotop de carbon :

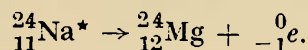


Reacții cu neutroni. În afară de particule α , pentru transformări nucleare se pot folosi neutroni (1_0n), protoni (1_1p), deuteroni (${}^2_1\text{D}$) etc. Dacă se imprimă acestor particule o viteză potrivită ca să poată pătrunde prin învelișul electronic al atomilor și să intre în nucleu, cu toată forța de respingere a protonilor, ele sînt primite (captate) de nucleu.

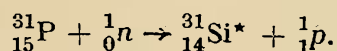
Către sfîrșitul anului 1934, *E. Fermi* și colaboratorii au bombardat diferite elemente cu neutroni și au obținut numeroși izotopi radioactivi. Astfel, prin bombardarea aluminiului cu neutroni se produce o emisie de particule α și rezultă un izotop radioactiv de sodiu :



care, la rîndul său, se dezintegrează prin emisie de electroni și trece într-un izotop de magneziu :

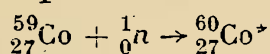


Prin bombardarea fosforului cu neutroni se produce o emisie de protoni și rezultă radiosiliciu :

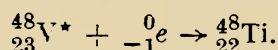


Prin urmare, transformarea unor izotopi radioactivi în atomi stabili se poate face fie prin emisie de electroni, fie prin emisie de pozitroni.

Uneori, formarea elementelor radioactive este posibilă chiar fără emisie de particule, ca de exemplu :



Captura K. Stabilizarea nucleului se mai poate face și prin captarea unui electron propriu al atomului. Astfel, la unele elemente radioactive instabile, care au în nucleu un exces mare de protoni față de neutroni, nucleul poate capta un electron din propriul lui înveliș atomic, și anume din stratul *K*, acesta fiind cel mai apropiat de nucleu ; electronul captat formează cu un proton din nucleu un neutron. De exemplu :



Prin urmare, izotopul format are numărul atomic mai mic cu o unitate.

Locul rămas liber în stratul *K* este imediat completat cu un electron dintr-un strat superior al învelișului electronic. Fenomenul se numește *captura K*. Energia pusă în libertate este emisă sub forma unei cuante de raze X. (Uneori apar și radiații γ .)

Prin urmare, când o particulă cu o viteză anumită întâlnește altă particulă, se produce un schimb de energie cinetică între ele după legile conservării energiei și a cantității de mișcare. Dacă energia potențială a sistemului nu este modificată și, în consecință, energia cinetică se menține în cursul ciocnirii, se produce o *ciocnire* sau o *difuziune elastică*. Dacă după ciocnire una din particule se găsește într-o stare excitată sau a suferit o modificare de compoziție sau de structură, *difuziunea* este *neelastică*.

Natura proceselor neelastice depinde de natura celor două particule (*proiectil* și *țintă*) și de energia cinetică a proiectilului.

Sub efectul unei ciocniri neelastice nucleul poate suferi diferite transformări :

— el este excitat trecând la un nivel de energie mai înalt, de unde revine în starea inițială, cu emisie de fotoni ;

— proiectilul este captat și rezultă un nou nucleu, stabil sau radioactiv (masa acestuia este mai mică decât suma maselor componentilor, conform defectului de masă, și se produce emisie de fotoni) ;

— proiectilul este captat și se emite un nucleon ;

— la energii foarte mari ale proiectilului, numărul de nucleoni eliminați de nucleu este mare sau nucleul se fragmentează în două părți, concomitent cu eliberare de neutroni (fisiune).

Acceleratoare de particule. Pentru a imprima particulelor elementare o viteză mare, respectiv o energie cinetică și o putere de pătrundere ca să poată fi folosite drept proiectile, se folosesc aparate speciale, numite *acceleratoare de particule*. Există mai multe tipuri de asemenea aparate.

Ciclotronul este un aparat în care particule, ca protoni, deuteroni, particule α , mai rar neutroni etc., sînt supuse unor diferențe de potențial de milioane de volți, care le imprimă accelerații succesive. Ciclotronul este alcătuit din două cutii metalice semicirculare, numite *deuri* sau *duanți*

(D_1 și D_2), așezați într-un câmp electromagnetic puternic N, S (fig. 43). Particula pornită dintr-o sursă așezată în fanta dintre duanți (în mijloc), urmează o traiectorie circulară în câmpul electromagnetic și este accelerată de două ori în fiecare mișcare circulară, de un câmp electric de mare frecvență, stabilit între cei doi duanți (adică la fiecare alternanță a tensiunii de înaltă frecvență). Ea parcurge astfel o spirală cu raza de curbura din ce în ce mai mare. După 100—200 accelerații succesive, particula este proiectată prin fanta de ieșire $H-F$; viteza și, deci, energia cinetică ce i se imprimă se ridică la valori foarte mari, de zeci de milioane electron-volți.

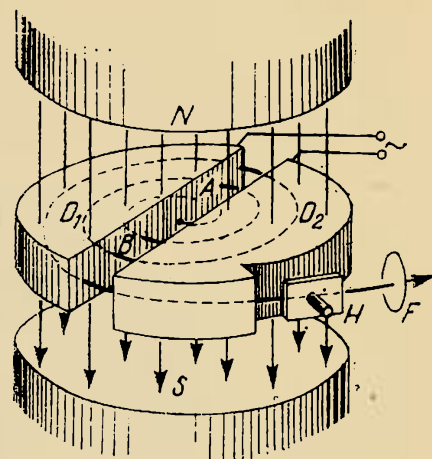


Fig. 43. Schema ciclotronului.

Prin perfecționarea ciclotronului s-a ajuns în ultimul timp la construcția altor tipuri de acceleratoare de particule, ca de exemplu *betatronul*. Acesta este un aparat cu câmp magnetic variabil, pentru accelerarea electronilor pe o traiectorie circulară. Energia maximă a unui betatron este 500 MeV. Pentru a imprima electronilor o viteză mai mare și constantă se folosește *sincrotronul de electroni*, care este o combinație a principiilor betatronului și ciclotronului; electronii circulă pe o traiectorie circulară constantă într-un câmp magnetic crescător.

Prin dezvoltarea sincrotronului de electroni s-a ajuns la aparate mult mai mari: *sincrofazonul*, *cosmotronul* sau *bevatronul*. În aceste aparate se imprimă particulelor grele, în special neutronilor, viteze întâlnite doar la radiațiile cosmice.

Cu sincrofazonul de la Institutul unificat de cercetări nucleare de la Dubna (U.R.S.S.) se poate imprima particulelor o energie de 10 GeV¹⁾.

Organizația europeană pentru cercetări nucleare a construit în apropiere de Geneva (Elveția) un accelerator de 28 GeV, iar în Statele Unite din America s-a construit un sincroton de 33 GeV. Alte acceleratoare de particule și mai puternice sînt în construcție în diferite țări.

La Institutul de fizică atomică din țara noastră funcționează un ciclotron cu care se pot accelera deuteroni pînă la o energie de 12,5 MeV și particule α pînă la 25 MeV.

Noi elemente artificiale. Numărul posibil de transformări radioactive este extraordinar de mare; el depinde de alegerea proiectilului și de natura țintei. Prin acest procedeu, în ultimii ani s-au obținut în laboratoare sute de izotopi, atît ai unor elemente naturale cît și ai unor elemente care nu se găsesc în natură. Astfel, prin bombardarea molibdenului cu deuteroni s-a obținut un izotop al elementului cu numărul de ordine 43, numit *tehnețiu*; prin bombardarea bismutului cu particule α s-a obținut un izotop al elementului cu numărul de ordine 85, *astatin*. În decursul anilor s-au mai preparat și alți izotopi ai acestor elemente, cum și ai elementelor cu numerele de ordine 61, *prometiu*, și 87, *franciu*, toți nestabili.

¹⁾ GeV = 1 gigaelectron-volt = 10^9 eV.

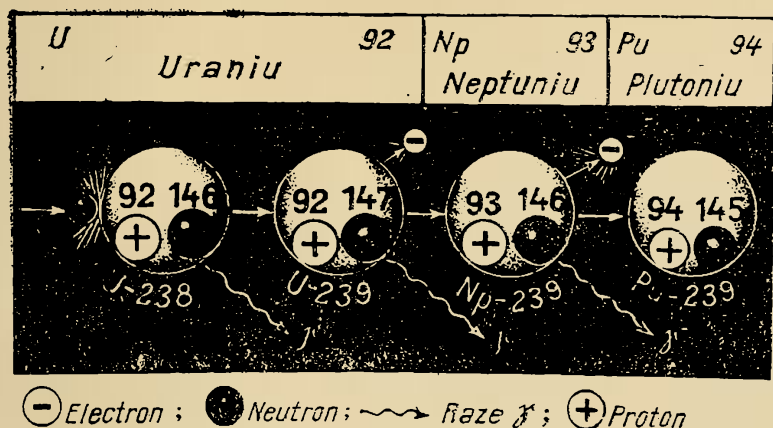
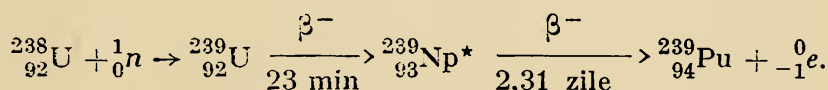


Fig. 44. Transformarea uraniului în plutoniu.

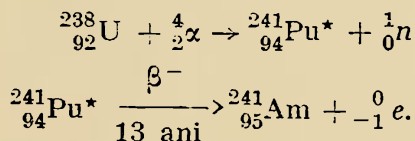
Un nucleu de $^{238}_{92}\text{U}$ captează un neutron, emite raze γ și devine izotopul radioactiv $^{239}_{92}\text{U}$. Acest atom radioactiv emite un electron și devine $^{239}_{93}\text{Np}$, care la rândul său emite raze γ și un electron și trece în $^{239}_{94}\text{Pu}$. Plutoniul este considerat element stabil.

ultimul element din sistemul periodic, existent în natură. Astfel, *E. Fermi* a supus uraniul bombardării cu neutroni și a realizat un izotop de uraniu mai greu, care fiind nestabil, prin emisia unui electron (dezintegrare β^-) trece într-un element nou, elementul 93, numit *neptuniu*; acesta, la rândul său, este și el radioactiv: prin dezintegrare β^- trece într-un element cu număr de ordine superior, elementul 94, numit *plutoni*.

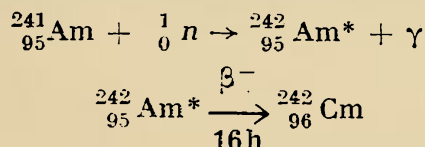


În fig. 44 se arată schematic transformarea uraniului în plutoni.

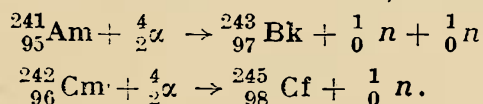
Prin bombardarea cu particule α a izotopului $^{238}_{92}\text{U}$ a fost obținut elementul 95, *americium*



Prin bombardarea americiumului cu neutroni s-a obținut elementul 96, *curium*; intermediar rezultă un izotop al americiumului:



Din americium și, respectiv, din curium, prin bombardare cu particule α s-au obținut apoi elementele transuranice 97, *berkelium*, și 98, *californium*:



Din cauza perioadei de înjumătățire foarte scurte a izotopilor, elementele respective nu au putut fi încă identificate în natură; s-a stabilit însă că unul dintre izotopii franciului apare în seria de dezintegrare a actiniului, după cum unul din izotopii astatinului apare ca produs de dezintegrare a radiului.

Prin prepararea tehneciului, prometiului, astatinului și franciului s-au completat locurile rămase libere în sistemul periodic al elementelor.

S-au preparat, însă, și elemente ale căror sarcini nucleare sînt mai mari decît cele ale uraniului,

De asemenea s-a reușit, tot prin reacții nucleare, să se obțină și elementele transuranice : 99, *einsteinium*, 100, *fermiu*, 101, *mendeleeviu*, 102, *nobelium*, 103, *lawrenciu* și, încă neomologat, elementul 104.

Aplicațiile izotopilor radioactivi. Descoperirea radioactivității artificiale a pus la îndemîna oamenilor de știință noi posibilități pentru a lărgi domeniul lor de cercetare prin folosirea izotopilor radioactivi artificiali sau naturali ca *atomi marcați*, *indicatori* sau *trasori*, în variate procese tehnice și biologice.

Utilizarea radioizotopilor se bazează pe faptul că, din punct de vedere chimic, sînt identici cu formele stabile ale elementelor, dar sînt radioactivi, și radioactivitatea lor poate fi detectată ; de aceea, o cantitate foarte mică de radioizotopi poate fi urmărită tot timpul în cursul unui proces fizic, chimic sau biologic.

Drept trasori se folosesc izotopii care au o perioadă de înjumătățire suficient de lungă, pentru ca prezența lor să poată fi urmărită în tot timpul desfășurării procesului studiat.

Foarte importantă este urmărirea cu trasori radioactivi a unor mecanisme de reacție, ca de exemplu reacțiile în lanț la cracarea țițeiului, mecanismul saponificării, sau mecanismul vulcanizării cauciucului.

Măsurători de viteză de reacții, studii de absorbție, măsurători de suprafețe specifice ale unor solide sînt efectuate astăzi în mod curent cu ajutorul trasorilor.

În biologie, datorită folosirii radiocarbonului ^{14}C , s-a lămurit procesul glicolizei (producerea glicogenului în ficat). Radiocalciul ^{45}Ca și radiostronțitul ^{89}Sr folosesc la studiul fiziologic al lactației și al altor procese vitale ; radiofosforul ^{32}P a folosit în mare măsură la stabilirea metabolismului proteinelor și, în genere, a celulelor vii. El este utilizat foarte mult și în medicină, în cercetările asupra cancerului și a terapiei sale, împreună cu radiocobaltul ^{60}Co , care tinde să înlocuiască radiul în tratamentul acestei boli.

În industria extractivă petrolieră se folosesc radioizotopi pentru a localiza zonele de extracție a țițeiului. Prin introducerea în sonde a unui izotop radioactiv și detectarea radiațiilor se obține o imagine exactă a straturilor permeabile cu țiței (carotaj radioactiv).

În agricultură, radioizotopii sînt folosiți ca trasori la studiul reacțiilor chimice care au loc în plante, ca de exemplu asimilarea fosfaților, procesul fotosintezei etc.

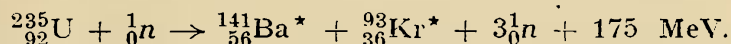
În metalurgie, cu ajutorul radioizotopilor se poate urmări difuziunea atomilor de carbon în masa de oțel sau fontă, sau absorbția gazelor în metale. De asemenea, cu ajutorul trasorilor se poate urmări stadiul oxidării, al difuziunii metalelor în aliaje, adică omogenitatea aliajelor etc.

FISIUNEA ȘI FUZIUNEA NUCLEARĂ

Există două căi pentru obținerea energiei nucleare : *fisiunea nucleară* și *fuziunea nucleară*.

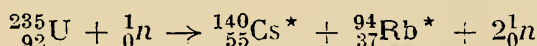
Fisiunea nucleară. După cum s-a arătat, uraniul conține trei izotopi : ^{234}U (0,006 %), ^{235}U (0,712 %), ^{238}U (99,282 %). Izotopul ^{234}U , fiind în pro-

porție atât de redusă, nu are practic însemnătate. Izotopul ^{238}U este capabil să capteze neutroni formînd elemente transuranice. Transformările suferite de izotopul ^{235}U sînt mai profunde. Bombardat cu neutroni lînți, nucleul izotopului se rupe în două fragmente, care s-au dovedit a fi nuclee de bariu și de kripton, cum și un număr mic de neutroni :

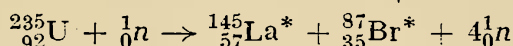


Sarcinile nucleare ale celor două fragmente rezultate, adunate, dau 92, adică tocmai sarcina nucleară a uraniului.

Există numeroase alte posibilități de rupere a nucleului de uraniu, de exemplu în nuclee de cesiu și de rubidiu :



sau în nuclee de lantan și de brom :



S-au identificat peste 200 fragmente provenite de la izotopul ^{235}U ; numerele lor atomice sînt cuprinse între 30 (Zn) și 63 (Eu), iar numerele de masă, între 72 și 162.

Ruperea unui nucleu greu, declanșată prin absorbția unui neutron, în două fragmente, de obicei de mase diferite, ale căror numere de ordine însumate formează numărul de ordine al nucleului, se numește *fisiune nucleară*.

Fisiunea nucleară nu trebuie confundată cu transmutația nucleară; pe cînd fisiunea nucleară reprezintă ruperea nucleului în fragmente, în urma capturii unui neutron, transmutația nucleară reprezintă formarea unui nucleu mai greu prin reținerea unui neutron, fără proces de fisiune (fig. 45).

Uraniul-235 este singura specie fisionabilă, cu timp de înjumătățire relativ lung, care se găsește în natură.

Explicația fisiunii nucleului de uraniu în două fragmente a fost inițiată, de *Lise Meitner* și *O. R. Frisch*, prin analogie cu o picătură de lichid. Teoria a fost dezvoltată de *Bohr* și *Wheeler*.

După cum într-o picătură de lichid există forțe de coeziune, datorită cărora picătura ia forma sferică, care corespunde celei mai mici energii

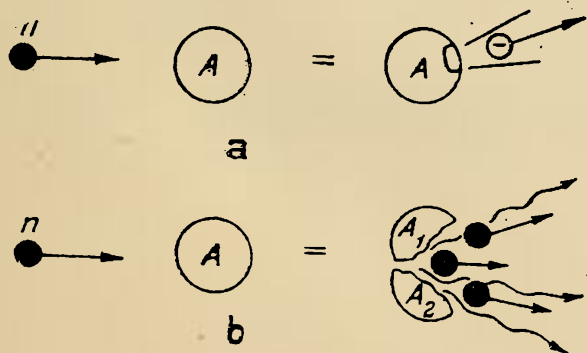


Fig. 45. Comparație între transmutație nucleară și fisiune nucleară :

a - transmutație nucleară; b - fisiune nucleară.

superficiale posibile, tot așa în nucleu acționează forțe nucleare care îl mențin într-o formă sferică și se opun unor deformări. Pentru a alungi sfera sau a o împărți în două, ceea ce reprezintă o mărire a suprafeței sale, trebuie să se consume un lucru mecanic. Dacă neutronul care pătrunde în nucleu aduce cu sine suficientă energie, nucleul începe să se deformeze și să vibreze. Forma de elipsoid pe care o ia este cu atât mai întinsă cu cît forța care a cauzat vibrația este mai

mare. Elipsoidul se întinde pînă cînd, la un moment dat, se produce o gîtuire care progresează rapid: nucleul se rupe în două fragmente, care fiecare tinde să dobîndească forma sferică (fig. 46).

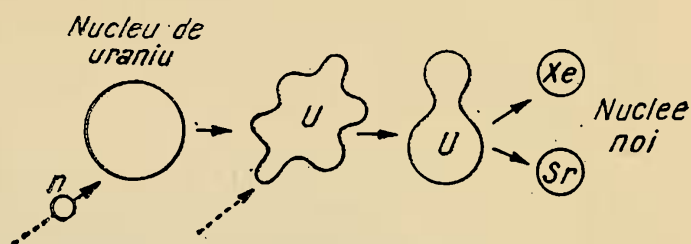


Fig. 46. Fisiunea unui nucleu de uraniu după modelul unei picături de lichid.

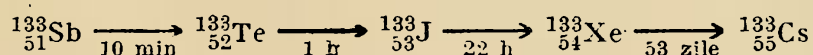
L. Meitner și O. R. Frisch au arătat că fisiunea se produce în special la nuclee cu mase atomice mari. Ulterior s-a dovedit că și nuclee cu mase atomice mai mici pot fi supuse fisiunii, dacă sînt bombardate cu particule care posedă suficientă energie cinetică. Astfel, cu neutroni de 84 MeV s-a reușit fisiunea elementelor de la bismut la platină. Cu cît numărul de masă al elementului este mai mic, cu atît energia cinetică a particulelor folosite trebuie să fie mai mare pentru ca să se producă fisiunea.

După energia pe care o posedă, neutronii sînt clasificați în: *neutroni lenți*, care au energie inferioară de 1 keV¹⁾, *neutroni intermediari* cu energia între 1 și 500 keV, *neutroni rapizi*, cu energia cuprinsă între 0,5 și 10 MeV, și *neutroni foarte rapizi*, cu energii mai mari de 10 MeV. Neutronii care au o viteză aproximativ egală cu viteza de agitație termică a atomilor de hidrogen (la temperatura 20°C) se mai numesc *neutroni termici*. Energia lor este de 0,025 eV.

La fiecare fisiune a unui nucleu cu neutroni se pun în libertate, în afară de cele două fragmente de fisiune, în medie 2 — 3 neutroni. Aceasta se datorește faptului că în nucleele elementelor grele raportul între numărul neutronilor față de numărul protonilor este mai mare decît în nucleele elementelor de mase mai mici, rezultate din fisiune. Neutronii emiși în cursul fisiunii au o mare energie cinetică, care depinde de natura reacției și de energia particulei incidente.

Cele două nuclee rezultate prin fisiunea unui nucleu de masă mare, de exemplu, de uraniu, sînt instabile, deoarece raportul dintre neutroni și protoni este mai mare decît valoarea necesară pentru stabilitatea nucleară. Aceasta poate duce la transformări de neutroni în protoni cu emisie de particule β^- din produsul de fisiune. În modul acesta se modifică raportul dintre neutroni și protoni, fără ca masa nucleului să se modifice.

De cele mai multe ori, noile nuclee formate sînt și ele nestabile și în modul acesta se produc cîteva dezintegrări β^- pînă se formează un nucleu stabil. Un exemplu de asemenea fisiune este dezintegrarea izotopului de antimoniu, $^{133}_{51}\text{Sb}$, pînă la izotopul stabil de cesiu $^{133}_{55}\text{Cs}$:



Uneori fragmentele de fisiune mai expulzează spontan și direct un neutron. Acești neutroni, rezultați prin transformarea ulterioară a produ-

¹⁾ keV = 1 kiloelectron-volt = 1 000 eV.

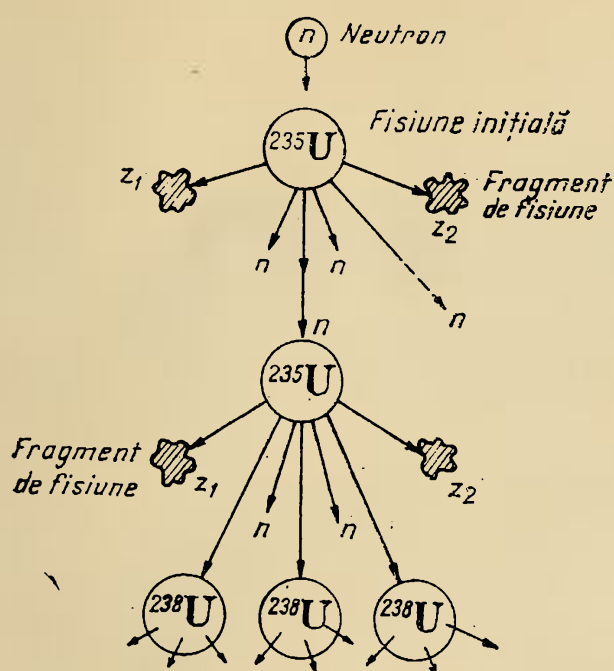


Fig. 47. Fisiunea unui nucleu de ^{235}U .

$2 \cdot 10^{10}$ kcal, care este echivalentă cu energia obținută prin arderea a 2 500 t uilă.

Ținând seama că rezervele mondiale de uraniu, deși incomplet cunoscute, sînt evaluate la $25 \cdot 10^6$ t, s-a calculat că această cantitate de uraniu ar putea furniza o energie de cel puțin 500 ori superioară energiei care ar putea fi furnizată de resursele mondiale cunoscute de cărbune și petrol.

La fisiunea nucleară, fiecare din neutronii puși în libertate poate, la rîndul lui, să producă fisiunea unui alt nucleu, cînd rezultă alți neutroni (fig. 47). Astfel, dacă se consideră că la fiecare fisiune a unui nucleu de către un neutron se pun în libertate doi neutroni, dintre care fiecare poate provoca o altă fisiune, înseamnă că numărul de neutroni va crește de la 1 la 2, apoi la 4, 8, 16, 32 ... procesul de fisiune se extinde în modul acesta din ce în ce mai mult în jurul lui, adică se formează o *reacție în lanț*.

Pentru ca să se declanșeze o reacție în lanț trebuie să fie îndeplinite două condiții: să existe neutroni care să producă primele fisiuni, și în masa care se fisionează să se producă mai mulți neutroni decît se pierde în același interval de timp. Energia eliberată în timpul unei reacții nucleare în lanț este enormă. Desfășurarea unei asemenea reacții poate fi însă și controlată, încît ea să aibă loc cu o intensitate moderată, uniformă. Astfel, neutronii pot fi absorbiți de anumite substanțe care frînează puterea lor de pătrundere, de exemplu substanțe care conțin hidrogen (apă, parafină) sau unele metale. Asemenea substanțe care frînează neutronii înainte de a fi capturați de nucleele de uraniu se numesc *moderatori*. Micșorînd numărul de fisiuni în timp, moderatorii frînează și dezvoltarea bruscă a energiei nucleare (fig. 48). Practic, aceasta se realizează în reactorul nuclear.

selor nestabile de fisiune, se numesc *neutroni întîrziți*. Ei au o mare importanță în tehnica nucleară.

O parte din energia produselor de fisiune poate fi cedată și sub formă de radiații γ .

Energia nucleară. Cînd un nucleu de uraniu fisionează, suma numerelor atomice ale fragmentelor de fisiune este egală cu 92, însă masele lor sînt micșorate, așa încît suma lor nu mai este egală cu masa nucleului de uraniu. Această pierdere de masă are loc cu eliberarea unei energii, de circa 200 MeV.

Energia eliberată prin fisiune nucleară se transformă în special în căldură. S-a calculat că în timpul fisiunii unui kilogram de ^{235}U se eliberează o energie de aproximativ

Reactorul nuclear (pila de uraniu). Instalația este alcătuită din bare de uraniu introduse în tuburi metalice despărțite prin straturi de grafit, care are rol de moderator (fig. 49). Drept moderator se folosește uneori și apa grea. Pentru ca temperatura în pilă să nu treacă de 250 — 600°C, barele de uraniu sînt răcite fie cu un gaz (heliu sau hidrogen), fie cu apă, fie chiar cu un metal topit (sodiu sau plumb), care circulă într-o manta ce înconjoară

Fig. 48. Fisiunea în lanț a ^{235}U cu moderator.

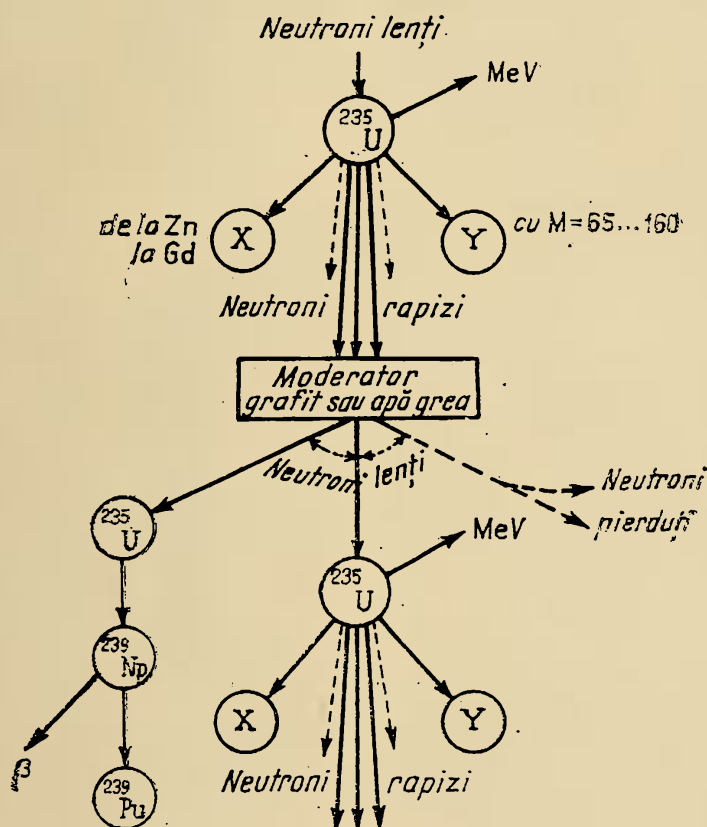
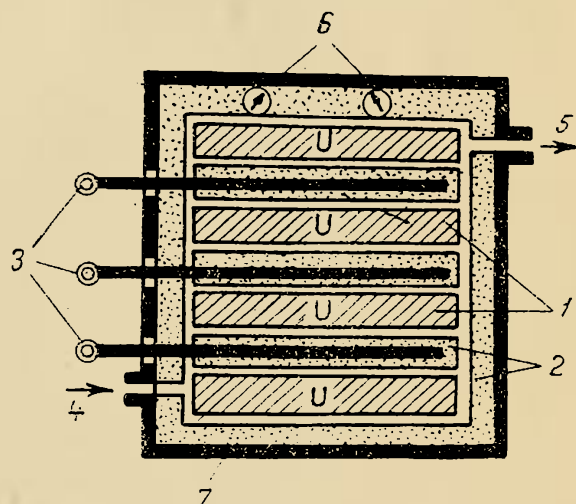


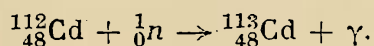
Fig. 49. Reactorul nuclear :

1 — bare de uraniu învelite în foi de aluminiu sau de zirconiu; 2 — grafit moderator; 3 — bare de cadmiu; 4 — intrarea apei reci; 5 — ieșirea apei fierbinți; 6 — aparate electrice de control; 7 — înveliș de protecție.



barele de uraniu. Acest mediu refrigerent colectează căldura dezvoltată în reactor și o duce la un schimbător de căldură.

Accelerarea sau încetinirea vitezei de reacție în lanț, ca și oprirea funcționării reactorului, se fac cu ajutorul unor bare de cadmiu sau de oțel cu bor, substanțe care absorb puternic neutronii. Prin captarea neutronilor, cadmiul trece într-un izotop și se emit raze γ :



Neutronii care nu intervin în reacțiile în lanț, cum și radiațiile radioactive care apar în timpul reacțiilor nucleare, sînt oprite să iasă la suprafață, de un strat de protecție format din plumb, cadmiu și beton, care înconjoară reactorul; în modul acesta operatorii sînt protejați contra fluxului de neutroni și a radiațiilor radioactive.

Uraniul folosit în reactor se mai numește și *combustibil nuclear*.

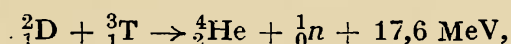
Astăzi există o mare varietate de reactoare nucleare a căror funcționare deschide perspective economice noi în utilizarea energiei nucleare. Împor-

tanța reactorului nuclear în tehnică este deosebită. Astfel, una din cele mai de seamă aplicații ale lui este centrala atomo-electrică. Aici reactorul îndeplinește rolul cuptorului (cazanului de abur) al centralelor termice obișnuite, iar căldura colectată în schimbătorul de căldură folosește pentru obținerea aburului care pune în mișcare turbina de abur, respectiv rotorul generatorului electric.

În cadrul Institutului de fizică atomică al Academiei Republicii Socialiste România s-a construit primul reactor nuclear din țară, care a intrat în funcțiune la 10 august 1957. Drept combustibil nuclear se folosește uraniul natural îmbogățit pînă la 10 % cu ^{235}U .

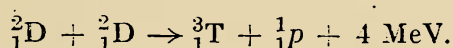
Cu ajutorul reactoarelor nucleare se obțin izotopi radioactivi ale căror aplicații în medicină, biologie, agricultură, cum și în alte domenii ale științei și tehnicii, sînt deosebit de importante.

Fuziunea nucleară. Cînd nuclee ușoare se unesc pentru a forma nuclee mai grele — proces numit *fuziune nucleară* — o parte din masa lor se transformă în energie, care poate fi eliberată. De exemplu, în cazul formării unui nucleu de heliu din patru nuclee de hidrogen, defectul de masă este de 0,03 amu, ceea ce corespunde unei conversii de 0,7 % masă în energie. Tot așa, la unirea unui nucleu de deuteriu cu un nucleu de tritiu, pentru a forma un nucleu de heliu și un neutron :



reacția este însoțită de o conversie de 0,4 % masă în energie.

Reacția de fuziune nucleară se produce și în alte cazuri ; de exemplu, prin unirea a două nuclee de deuteriu rezultă un nucleu de tritiu și un proton :



Pentru ca aceste reacții să se desfășoare, este necesar ca particulele reactante să posede inițial o energie medie foarte mare. Astfel, pentru formarea nucleului de tritiu, nucleele de deuteriu trebuie să aibă o energie de cel puțin 10 keV. Energia cinetică comunicată particulelor nucleare care reacționează se realizează prin ridicarea enormă a temperaturii ; de aceea, reacțiile nucleare care se produc pe această cale se numesc *reacții termonucleare*.

Arme nucleare. Spre deosebire de reactorul nuclear, în bombe atomice, care constituie arme nucleare, energia nucleară este lăsată să se dezvolte brusc. Bombe atomice sînt de două tipuri principale : bombe de fisiune (de ^{235}U sau ^{239}Pu) și bombe termonucleare.

Bomba de fisiune. La construcția unei bombe de fisiune (bombe atomice) se ține seamă de faptul că ea trebuie să prezinte stabilitate înainte de a fi lansată, iar masa ce urmează a fi dezintegrată trebuie să fie apropiată de masa critică, pentru ca să fie complet fisionată. (*Prin masă critică se înțelege cantitatea minimă de ^{235}U cu care este posibilă o reacție în lanț.*) De aceea, o asemenea bombă se construiește din două bucăți de material fisibil care, fiecare în parte, posedă o mărime mai mică decît

masa critică, și care, în momentul voit, sînt proiectate una peste alta (cu ajutorul unui exploziv obișnuit) pentru ca împreună să formeze masa critică, fisionabilă. Materialul este învelit într-o manta groasă de oțel; aceasta, pentru primele momente ale reacției în lanț, funcționează ca un reflector de neutroni pe care îi retrimite în masa fisionabilă (fig. 50).

Ca material fisionabil se folosesc elementele ale căror nuclee se comportă cel mai bine la fisiune, de exemplu ^{235}U sau ^{239}Pu . Energia produsă prin explozia unei bombe este uriașă (echivalentă cu aceea corespunzătoare

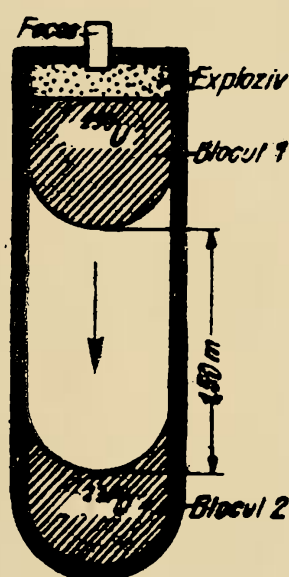


Fig. 50. Bomba atomică.

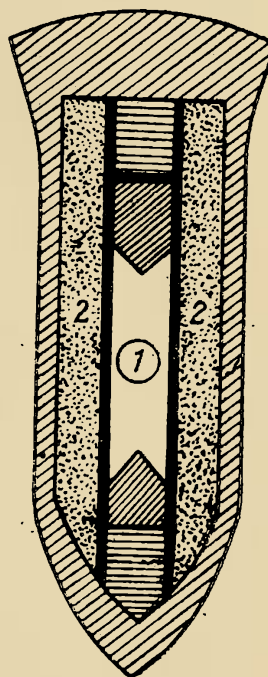
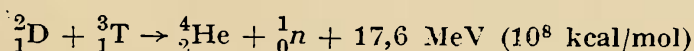


Fig. 51. Bomba cu hidrogen :

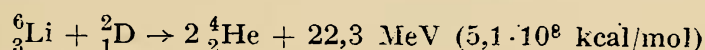
1 - amorsă pentru explozie din ^{235}U (sau ^{239}Pu); 2 - amestec de deuteriu și tritium pentru fuziune.

unei explozii de circa 20 000 tone trotil), temperatura se ridică la milioane de grade și explozia este însoțită de lumină. După explozie, prin fluxul puternic de neutroni, spațiul înconjurător devine radioactiv, fiind un pericol pentru viața plantelor și animalelor.

Bomba termonucleară. Dacă împrejurul unei bombe atomice se pune un amestec de deuteriu și tritium (fig. 51), sau de deuteriu de litium, LiD , atunci în momentul exploziei bombei de fisiune, amestecul de izotopi de hidrogen, sub influența presiunii mari și temperaturii înalte, reacționează conform reacției de fuziune :



respectiv :



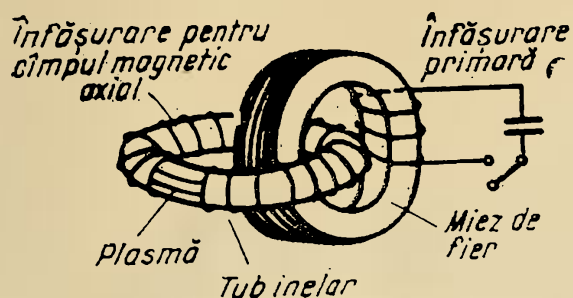


Fig. 52. Schema de principiu a unui reactor Zeta.

degașind o cantitate enormă de energie (energia eliberată de o asemenea bombă cu hidrogen corespunde celei eliberate la explozia a 20 milioane tone trotil).

Distrugerile produse prin exploziile bombelor nucleare sînt îngrozitoare; în plus, exploziile nucleare răspîndesc în atmosferă elemente radioactive, dintre care radiostronțiul ^{90}Sr și radiocesiul ^{137}Cs au o viață lungă și se fixează în plante, animale și corpul uman. Exploziile nucleare succesive creează o acumulare de radioelemente dăunătoare și prezintă o serioasă amenințare pentru omenire, chiar în timp de pace.

Produsele unei asemenea explozii nu se distribuie uniform în întreaga atmosferă, ci formează nori invizibili care se deplasează o dată cu curenții de aer din jurul pămîntului așa încît, deseori, chiar departe de locul exploziei, precipitațiile radioactive reprezintă un pericol serios.

Produsele unei asemenea explozii nu se distribuie uniform în întreaga atmosferă, ci formează nori invizibili care se deplasează o dată cu curenții de aer din jurul pămîntului așa încît, deseori, chiar departe de locul exploziei, precipitațiile radioactive reprezintă un pericol serios.

Reactorul cu fuziune. Pentru realizarea temperaturii de milioane de grade necesare reacțiilor de fuziune, se folosesc instalații în care energiile sînt eliberate în mod controlat. Asemenea instalații, *reactoare cu fuziune*, de tipul „Ogra” (U. R. S. S.), „Zeta” (Anglia) etc., sînt alcătuite în principiu dintr-un tub inelar, de aluminiu, cu diametrul de circa 3 m, ce conține deuteriu la presiunea de 10^{-4} mm Hg (fig. 52).

Prin aplicarea de curenți de înaltă frecvență, deuteriul devine bun conducător și formează spira secundară a unui transformator. Spira primară a acestuia este înfășurată pe un miez de fier (de 130 t). Prin descărcări la fiecare 10 s a unor condensatori (25 000 V), se induce în deuteriu un impuls de curent pînă la 200 000 A, cu o durată de $5 \cdot 10^{-3}$ s.

La temperatura înaltă realizată, deuteriul este complet ionizat, adică alcătuit din nuclee și electroni separați între ei; în această stare se numește *plasmă*. (*Plasma este considerată a patra stare de agregare a materiei.*)

Curentul intens de descărcare produce un câmp magnetic puternic care înconjoară fluxul de plasmă comprimîndu-l într-un inel îngust, ceea ce produce o intensă creștere a temperaturii plamei (circa $5 \cdot 10^6$ °K).

Pentru ca fluxul de plasmă să nu atingă pereții tubului, deoarece s-ar răci brusc datorită frînării nucleelor și electronilor în mișcare, s-a mai introdus un al doilea câmp electromagnetic în direcția axei tubului, numit *capcană magnetică*. Etanșeizarea acestei cuști inelare, ai cărei pereți sînt câmpurile magnetice, formează problema fundamentală a reacțiilor termonucleare.

Utilizarea energiei atomice în scopuri pașnice reprezintă un factor important pentru o cît mai mare dezvoltare a tehnicii celei mai înaintate și, prin aceasta, o contribuție esențială la ridicarea nivelului de trai al celor ce muncesc. Stăpînirea reacțiilor nucleare controlate în scopul obținerii unei surse de energie practic nelimitate face posibilă folosirea pe scară largă a energiei atomice pentru motoare energetice și de transport, apoi a produselor de dezintegrare nucleară, a izotopilor radioactivi etc.

Prima navă de suprafață cu propulsie atomică, spărgătorul de gheață „Lenin”, a intrat în serviciu în toamna anului 1959; realizînd un prim drum experimental de 8 000 de mile marine (circa 15 000 km), în majoritate printre ghețuri cu grosimi de 2—3 m. Pentru parcurgerea a 92 000 km, s-au consumat numai 36 kg uraniu.

A doua realizare aparține S. U. A., prin construirea pachebotului „Savannah”, cu un deplasament de 20 000 t, care a intrat în serviciu în 1964.

Ultima realizare o reprezintă cargobotul „Otto Hahn”, care se construiește în R. F. a Germaniei. Vasul va avea o deplasare de 15 000 t, fiind înzestrat cu un reactor de 10 000 CP.

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Sistemul periodic al elementelor, în prezentarea actuală, s-a format pe baza a trei idei fundamentale, care s-au dezvoltat în timp :

- tendința găsirii unei clasificări naturale a elementelor chimice ;
- recunoașterea că trebuie să existe o legătură strânsă între o mărime fundamentală, caracteristică fiecărui element, și comportarea chimică a elementelor ;

- recunoașterea periodicității proprietăților elementelor în funcție de această mărime fundamentală.

Aceste idei au fost cuprinse pentru prima dată împreună de *D. I. Mendeleev* (1869) în sistemul periodic al elementelor.

În cercetările sale, *D. I. Mendeleev* s-a bazat pe ideea fundamentală că trebuie să existe o legătură între masă și elementele chimice ; dacă masa unei substanțe își găsește ultima expresie în atomi, atunci trebuie să existe și să fie descoperită o dependență între proprietățile individuale ale elementelor și masele lor atomice.

Observînd că la așezarea elementelor în ordinea crescîndă a masei atomice, proprietățile lor chimice se repetă după un anumit număr de elemente, *Mendeleev* a formulat legea periodicității : „*proprietățile substanțelor simple, precum și felul și proprietățile combinațiilor elementelor, sînt funcțiuni periodice ale greutăților lor atomice*”.

Tabela întocmită de *Mendeleev*, înșiruiind elementele după masele lor atomice, în așa mod încît elementele cu proprietăți asemănătoare să fie așezate unele sub altele, este cunoscută sub numele de *sistemul periodic al elementelor*.

Locul fiecărui element din sistemul periodic este notat cu un număr, numit *număr de ordine* ; el reprezintă numerotarea elementelor după înșiruirea în care se găsesc în sistem. De exemplu, magneziul fiind al 12-lea element în sistem, are numărul de ordine 12.

Pe timpul cînd *Mendeleev* a întocmit prima tabelă, erau cunoscute numai 64 elemente cu masele lor atomice. Dacă elementele ar fi fost însă

clasificate, ținându-se seamă de masele atomice cunoscute, atunci zece elemente trebuiau să fie așezate în locuri ocupate. Mendeleev, acordînd o deosebită atenție și proprietăților chimice ale elementelor, cînd a constatat că nu există concordanță între masele atomice și legea periodicității, a modificat masele atomice ale elementelor care nu corespundeau, considerînd că acestea erau, probabil, greșite, ca de exemplu la titan, indiu, toriu și uraniu (v. tabela 6).

Tabela 6

Elementul	Ti	In	Th	U
Mase atomice cunoscute pînă la Mendeleev	52	75,4	118	120
Mase atomice modificate de Mendeleev	48	114,0	236	240
Mase atomice cunoscute astăzi	47,90	114,82	232,04	238,03

Există însă unele abateri în așezarea elementelor în sistemul periodic în ordinea creșterii maselor lor atomice, care par a fi în contradicție cu legea periodicității enunțată de Mendeleev. Astfel, potasiul, deși are masa atomică 39,102, este așezat după argon, care are masa atomică 39,948; cobaltul, deși are masa atomică 58,933, este așezat înaintea nichelului, care are masa atomică 58,71, telurul, cu masa atomică 127,60, este așezat înaintea iodului, care are masa atomică 126,90. Tot așa există o inversiune la protactiniu și toriu. Toate caracteristicile fizice și chimice ale elementelor indicate se potrivesc însă așezării lor în grupele în care se găsesc în prezent, iar cunoștințele moderne în legătură cu structura atomului (v. „Izotopii“) confirmă justetea așezării elementelor în sistemul periodic.

În sistematizarea elementelor, Mendeleev nu s-a limitat numai la modificarea maselor atomice, — unde era cazul —, ci a indicat și locuri libere pentru elementele necunoscute încă în timpul lor. El a afirmat că „proprietățile acestor elemente pot fi prevăzute dacă se compară proprietățile elementelor care se găsesc mai sus sau mai jos în grupă, și în dreapta sau la stînga în șir”.

În decursul anilor s-au descoperit elemente noi și fiecare și-a ocupat locul pe care îl prevăzuse Mendeleev în sistemul său. Primul element descoperit după întocmirea și publicarea sistemului periodic al elementelor a fost *galiul*. Descoperirea de către *Lecoq de Boisbaudran*, în 1875, a galiului, ale cărui proprietăți și metode de identificare și separare coincideau cu cele atribuite de Mendeleev anterior elementului 31, — *eka-aluminiul*, — (v. tabela 7) confirmă previziunea științifică a marelui chimist.

În cursul vieții lui Mendeleev s-au mai descoperit, de către *L. F. Nilson* și *P. Th. Cleve*, în 1879, *scandiul* și, de către *C. Winkler*, în 1885, *germaniul* — elemente cărora le dăduse numele provizoriu de *eka-bor* și *eka-siliciu*, — după locul pe care trebuiau să-l ocupe în sistemul periodic. Proprietățile acestor elemente sînt întocmai ca cele atribuite lor de către Mendeleev. Ulterior

s-au descoperit și celelalte elemente al căror loc era lăsat liber în sistemul periodic.

Astăzi, în șirul elementelor nu mai există nici un loc neocupat de la hidrogen la uraniu, adică de la numărul de ordine 1 la numărul de ordine 92, iar, începînd din anul 1940, s-a reușit să se obțină pe cale artificială elemente cu număr de ordine mai mare decît 92 ; pînă în prezent (1968) se cunosc 103¹ elemente (v. tabela 8).

Tabela 7

Proprietățile galiului	Prevăzute de Mendeleev (1871)	Determinate de Boisbaudran (1875)
Masa atomică	circa 68	69,72
Densitatea	6,0	5,9
Punctul de topire	mic	29,78°C
Volumul atomic	circa 11,5	11,8
Densitatea oxidului	5,5	3,9
Stabilitatea față de aer a metalului	stabil	stabil
Obținerea metalului	prin reducere	prin reducerea oxidului cu hidrogen (sau electrolitic)

Perioade și grupe. La așezarea elementelor în sistemul periodic se deosebesc rîndurile orizontale, numite *perioade*, și coloanele verticale, numite *grupe* (tabela 8).

În prima perioadă se găsesc numai două elemente : hidrogenul și heliul. Urmează două perioade mici cuprinzînd cîte opt elemente : perioada 2, care conține elementele de la litiu la neon, și perioada 3, care conține elementele de la sodiu la argon. Două perioade mari cuprind cîte 18 elemente, și anume : perioada 4, care începe cu potasiul și se termină cu kriptonul, și perioada 5, care începe cu rubidiul și se termină cu xenonul. Perioada 6, care începe cu cesiul și se termină cu radonul, este alcătuită din 32 elemente, dintre care, după cum se va arăta ulterior, 14 au o situație specială și sînt cuprinse în aceeași căsuță (grupa lantanidelor). În mod similar, și perioada 7, care începe cu franciul, cuprinde 14 elemente într-o singură căsuță (grupa actinidelor).

Toate perioadele, în afară de prima, încep cu un metal alcalin și se termină cu un gaz rar. Însă, spre deosebire de perioadele mici, unde periodicitatea proprietăților elementelor este accentuată, la perioadele mari, acest caracter este mai slab. De exemplu, în perioada 4, potasiul se aseamănă foarte mult cu sodiul, care se găsește în perioada 3 ; este omologul lui în grupă. În schimb, manganul se deosebește destul de mult de clor (clorul

¹) În anul 1964, la Institutul unificat de cercetări nucleare din Dubna s-a sintetizat și identificat izotopul cu numărul de masă 260 al elementului 104.

Sistemul periodic al elementelor

Grupa → ↓ Perioada	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
1													H 1		He 2	
2	Li 3		Be 4		B 5		C 6		N 7		O 8		F 9		Ne 10	
3	Na 11		Mg ¹²		Al ¹³		Si 14		P 15		S 16		Cl 17		Ar 18	
4	K 19		Ca 20		21 Sc		22 Ti		23 V		24 Cr		25 Mn		26 Fe	27 Co 28 Ni
	29 Cu		30 Zn		Ga 31		Ge 32		As 33		Se 34		Br 35		Kr 36	
5	Rb 37		Sr 38		39 Y		40 Zr		41 Nb		42 Mo		43 Tc		44 Ru	45 Rh 46 Pd
	47 Ag		48 Cd		In 49		Sn 50		Sb 51		Te 52		J 53		Xe 54	
6	Cs 55		Ba 56		* 57 La		72 Hf		73 Ta		74 W		75 Re		76 Os	77 Ir 78 Pt
	79 Au		80 Hg		Tl 81		Pb 82		Bi 83		Po 84		At 85		Rn 86	
7	Fr 87		Ra 88		** 89 Ac											
* Lantanide			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
** Aktinide			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 E	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

este un element cu proprietăți nemetalice accentuate, pe cînd manganul este un metal); totuși, ambele elemente formează cu oxigenul oxizi superiori de aceeași compoziție: Mn_2O_7 , respectiv Cl_2O_7 . După elementele fier, cobalt, nichel, care, fiind foarte asemănătoare, sînt așezate în aceeași căsuță, urmează cuprul, zincul, . . ., elemente cu proprietăți asemănătoare cu ale potasiului, calciului. . . Ultimul element al perioadei este kriptonul, gaz rar ca și argonul.

Ca urmare a acestei așezări, perioadele mari au fost împărțite în cîte două rînduri orizontale numite *șiruri* (sau *rînduri*). Întregul sistem periodic al elementelor cuprinde zece șiruri. (Șirurile, ca și perioadele, se notează cu cifre arabe).

Numărul de elemente din diferitele perioade se găsesc în raport de: $2 : 8 : 18 : 32 \dots$ adică $2 \cdot 1^2 : 2 \cdot 2^2 : 2 \cdot 3^2 : 2 \cdot 4^2$, ceea ce arată o regularitate la creșterea numărului de elemente din perioade. Această regularitate a fost înțeleasă atunci cînd s-a cunoscut teoria lui Bohr asupra structurii atomilor.

Grupele sînt alcătuite din elemente cu proprietăți asemănătoare. În total există 8 grupe de elemente (care se notează cu cifre romane). Din cauza împărțirii perioadelor mari în șiruri, elementele din aceeași grupă, prin așezarea lor, formează două subgrupe: cele *principale* (notate cu a) și cele *secundare* (notate cu b). Elementele ambelor subgrupe au aceleași valențe. Totuși, între proprietățile lor chimice există unele diferențe, care sînt cu atît mai accentuate cu cît numărul grupei este mai mare. De exemplu, grupa I, care cuprinde elemente cu valența unu față de oxigen, conține ca subgrupă principală, grupa metalelor alcaline, care au caracterul metalic cel mai pronunțat, și ca subgrupă secundară, elementele cupru, argint, aur, care prezintă unele asemănări cu metalele alcaline. În grupa a VII-a însă, unde se găsesc elementele cu valența șapte față de oxigen, sînt cuprinse elementele din grupa fluorului, — halogenii, — elemente cu caracter nemetalic pronunțat, și elementele din grupa manganului, la care predomină proprietățile metalice.

Cîteva elemente ocupă o poziție specială în sistemul periodic. Trebuie menționat hidrogenul, primul element din clasificare. Faptul că este înaintea heliului și se aseamănă în unele privințe cu halogenii justifică așezarea lui în sistemul periodic înaintea halogenilor, în aceeași grupă. Totuși, el prezintă și unele asemănări cu metalele alcaline. Din această cauză și ținînd seamă că este primul element din sistem, deosebindu-se în mod apreciabil de celelalte elemente, hidrogenul se studiază aparte și înaintea tuturor celorlalte elemente.

Gazele rare formează grupa a VIII-a principală din sistem. Fiind considerate pînă recent zerovalente, ele erau studiate de obicei ca grupa zero. Acest fapt nu este însă justificat din punctul de vedere al structurii atomice, dacă se ține seamă că fiecare perioadă se caracterizează prin completarea unui anumit strat electronic, care începe la atomii elementelor din grupa I principală și se termină la atomii gazelor rare din aceeași perioadă.

Periodicitatea proprietăților elementelor. Cercetînd sistemul periodic se observă că proprietățile chimice și fizice ale elementelor variază într-o anumită succesiune, atît în perioade cît și în grupe.

Periodicitatea proprietăților chimice. Această periodicitate se manifestă în compoziția combinațiilor chimice, unde hotărîtoare sînt valențele elementelor participante.

Valența maximă față de oxigen a elementelor este aceeași în subgrupele principale ale sistemului periodic; deci formulele oxizilor lor sînt identice. Această valență concordă cu numărul grupei și crește de la unu la opt. Excepție fac : fluorul, care nu se combină cu oxigenul, bromul, care are valență maximă cinci, și majoritatea gazelor rare (tabela 9).

Tabela 9

Subgrupa principală a sistemului periodic	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Formulele oxizilor superiori	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	—
Formulele combi- națiilor cu hidro- genul	RH	RH_2	RH_3 (R_2H_6)	RH_4	RH_3	RH_2	RH	—

În subgrupele secundare elementele manifestă față de oxigen în general aceeași valență ca și elementele din subgrupele principale. Excepție fac în subgrupa I secundară cuprul și aurul, care manifestă mai ales valențe superioare (cuprul, valența doi; aurul, valența trei), cum și elementele din subgrupa a VIII-a principală, în afară de osmiu și ruteniu.

Valența față de hidrogen crește de la unu la patru la elementele din subgrupele principale I - IV și apoi scade pînă la zero la elementele din subgrupele V - VIII (tabela 9). Elementele din subgrupele secundare nu dau cu hidrogenul combinații similare celor formate de elementele subgrupelor principale.

Caracterul electrochimic, adică proprietatea elementelor de a accepta sau ceda electroni, trecînd în ioni, variază de asemenea periodic.

În subgrupele principale ale sistemului periodic, tendința de a ceda electroni, deci *caracterul electropozitiv* (manifestat de elementele cu caracter metalic), crește în grupă o dată cu masa atomică și scade în perioadă cu numărul grupei. În mod corespunzător, tendința de a accepta electroni, deci *caracterul electronegativ* (manifestat de elementele cu caracter nemetalic), scade în grupă o dată cu creșterea masei atomice și crește în perioadă cu numărul grupei (fig. 53). De aceea, fiecare perioadă începe cu un element cu caracter metalic puternic și se termină cu un element cu caracter nemetalic puternic (se face abstracție de gazele rare). Ca urmare, metalele

se găsesc așezate în subgrupele principale spre colțul din stînga jos, iar nemetalele spre colțul din dreapta sus al sistemului periodic. Limitarea domeniilor metalelor și nemetalelor se poate considera că este făcută de elementele: bor, siliciu, arsen, telur, astatin.

Subgrupele secundare sînt alcătuite numai din metale.

Între elementul cu caracter nemetalic cel mai pronunțat al unei perioade — halogenul — și elementul cu caracter metalic cel mai pronunțat al perioadei următoare — metalul alcalin — se găsește un gaz rar.

Elemente cu caracter electropozitiv (metalic)	Elemente cu caracter electronegativ (nemetalic)							He
	H							
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	Rb	Sr	In	Sn		Te	I	Xe
	Cs	Ba	Tl	Pb			At	Rn
	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U		

Gaze rare

Fig. 53. Variația caracterului electropozitiv (metalic) și electronegativ (nemetalic) al elementelor în subgrupele principale.

Cu cît două elemente sînt mai opuse din punctul de vedere al caracterului electrochimic (adică cu cît sînt mai îndepărtate între ele în sistemul periodic), cu atît este mai mare tendința lor de combinare.

Caracterul bazic și acid al compuşilor elementelor variază după caracterul metalic și nemetalic. În subgrupele principale ale sistemului periodic, caracterul bazic al hidroxizilor crește cu natura electropozitivă a elementului de la care derivă. Astfel, bazele cele mai tari derivă de la metalele alcaline. În

mod analog, tăria oxoacizilor crește cu numărul grupei și scade în subgrupă de sus în jos.

Caracterul acid al combinațiilor binare ale hidrogenului, volatile, crește în perioadă cu numărul grupei și în grupă cu masa atomică a elementului respectiv.

Periodicitatea proprietăților fizice. Dintre proprietățile fizice ale elementelor manifestă periodicitate funcție de numărul de ordine cele determinate de straturile exterioare de electroni.

V o l u m u l a t o m i c, adică produsul între masa atomică și volumul specific sau raportul între masa atomică și densitate, redă cu aproximație volumul real al atomilor. Din fig. 54, care reprezintă curba variației volumului atomic funcție de numărul de ordine al elementelor, se observă că vîrfurile curbei sînt ocupate de metalele alcaline, acestea avînd cel mai mare volum atomic. Tot așa, elementele care aparțin aceluiași subgrupe din sistemul periodic se găsesc în poziții analoge ale curbei. Astfel, de exemplu, se observă că pe ramurile descendente, dar apropiate de metalele alcaline, se situează metalele alcalino-pămîntoase.

Razele atomice și ionice aparente¹⁾ s-au dovedit de asemenea funcții periodice de numărul de ordine al elementelor.

Razele ionilor pozitivi sînt mai mici decît razele atomilor corespunzători; ele cresc în grupă de sus în jos și în perioadă cu numărul grupei.

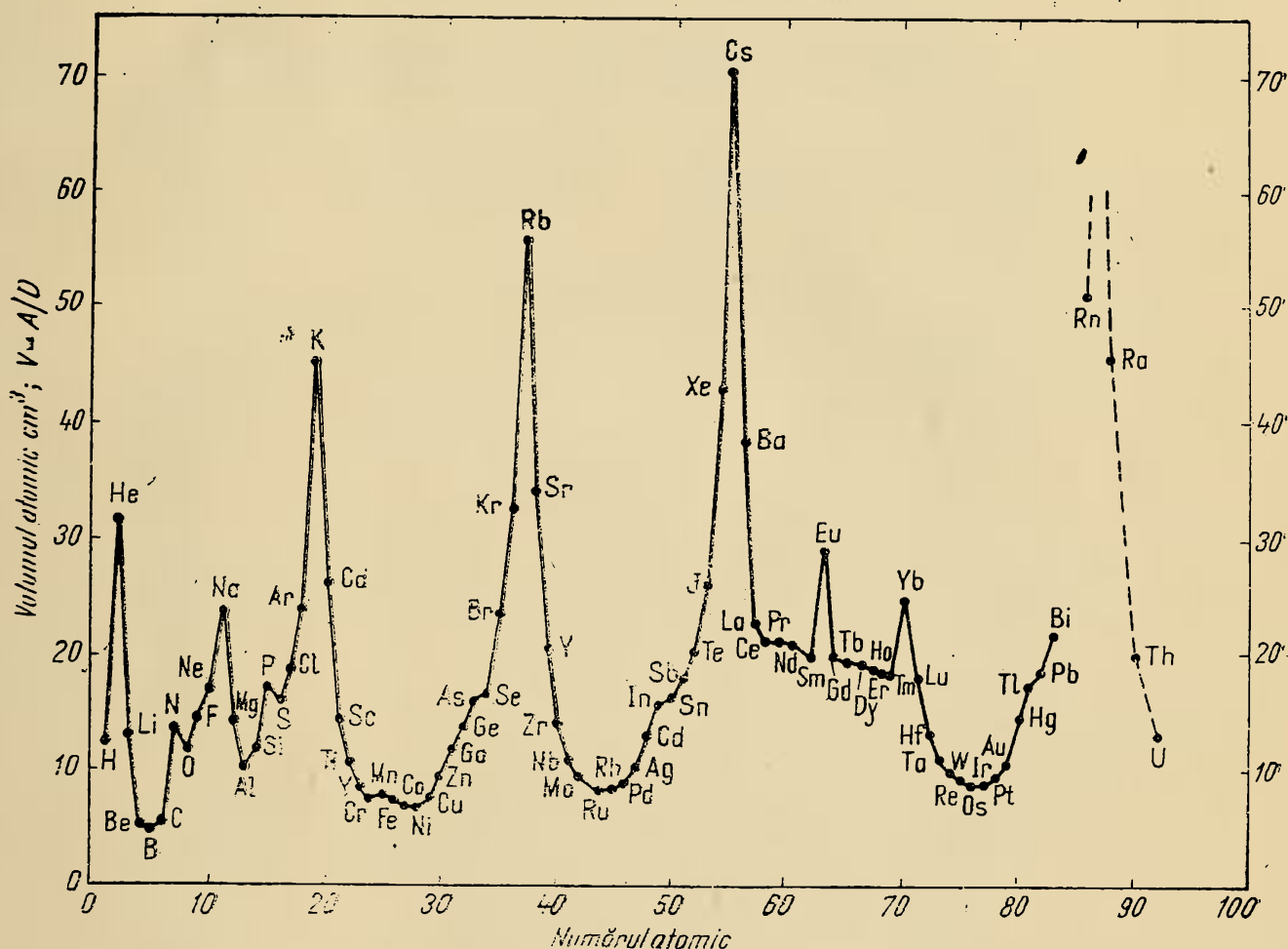


Fig. 54. Variația volumului atomic în funcție de numărul de ordine al elementelor.

Razele ionilor negativi sînt mai mari decît razele atomilor corespunzători; ele cresc în perioadă cu numărul grupei și în grupă cu masa atomică a elementului respectiv.

Potențialul de ionizare al elementelor variază periodic cu numărul de ordine. Gazele rare, care au cele mai mari potențiale de ionizare, ocupă maximele curbei variației potențialului de ionizare funcție de numărul de ordine, minimele acestei curbe fiind ocupate de metalele alcaline, care se ionizează cu potențiale mici (fig. 55).

¹⁾ Razele atomice și ionice aparente au fost determinate cu suficientă aproximație prin măsurători de rețele cristaline: pentru razele atomice aparente se consideră că rețelele cristaline ale elementelor sînt alcătuite din atomi care se ating, astfel încît distanța între centrele a doi atomi reprezintă suma razelor lor; în mod similar, pentru razele ionice aparente se consideră că rețelele cristaline respective sînt alcătuite din ioni.

Spectrele optice ale elementelor din aceeași grupă au structură foarte asemănătoare, deoarece depind de configurația electronică a atomilor.

Alte proprietăți fizice ale elementelor care pot fi reprezentate ca funcții periodice ale numerelor de ordine sînt: *punctele de topire și de fierbere ale elementelor, structurile cristaline, susceptibilitatea magnetică.*

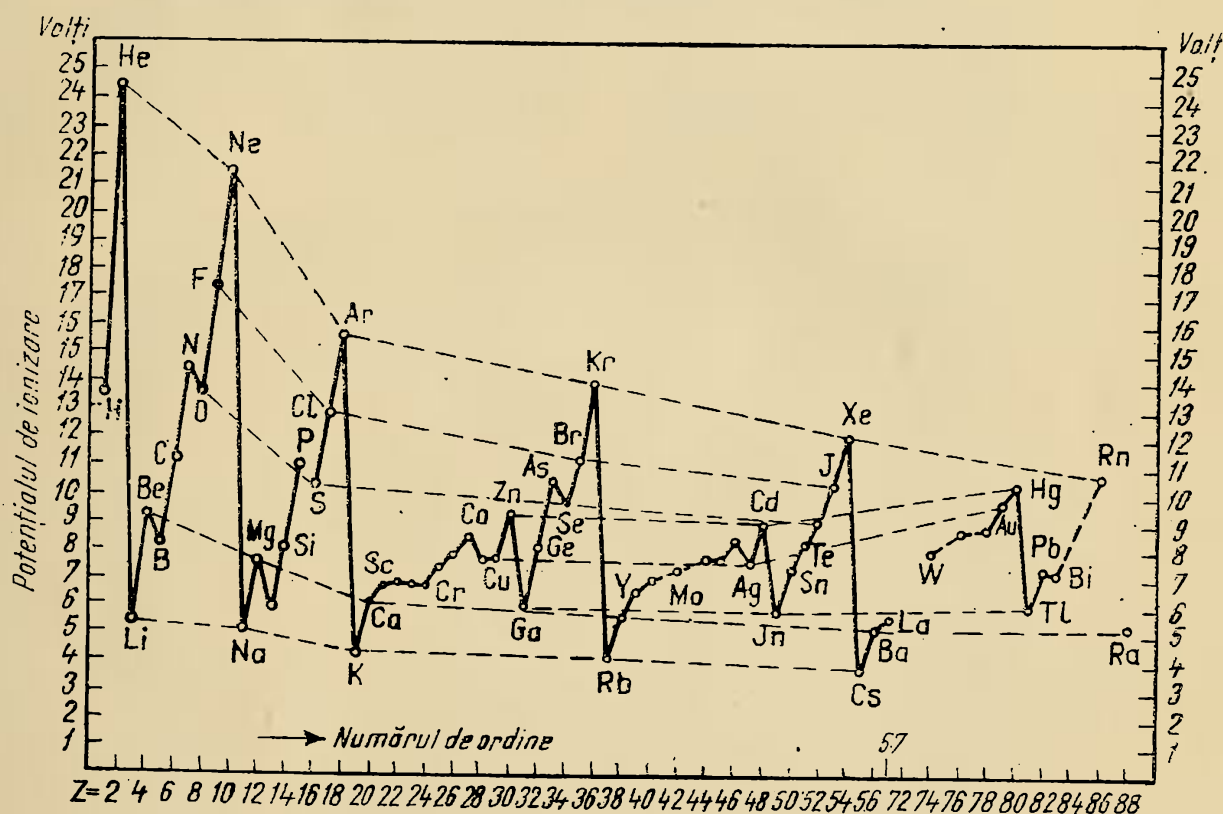


Fig. 55. Periodicitatea potențialului de ionizare.

Importanța sistemului periodic al elementelor. Sistemul periodic reflectă legătura organică și interdependența elementelor chimice.

Sistemul periodic a permis în unele cazuri corectarea maselor atomice ale câtorva elemente. De exemplu, inițial se determinase pentru beriliu masa atomică 13,5, după care beriliul trebuie să fie așezat, în sistem, între carbon și azot, ceea ce însă nu a fost posibil, întrucât nu există nici un loc liber între aceste elemente. S-a recunoscut că locul beriliului trebuie să fie între elementele litiu și bor, de unde s-a dedus masa lui atomică 9. Aceste concluzii au fost confirmate ulterior pe cale experimentală.

Sistemul periodic, oglindind legăturile reciproce între toate elementele chimice, permite să se caracterizeze un element după locul pe care acesta îl ocupă în sistem. De exemplu, ca să se stabilească proprietățile elementului cu numărul de ordine 13, se ține seamă că el este așezat în perioadă între magneziu, un metal, și siliciu, un nemetal; deci are caracter metalic mai puțin pronunțat decât magneziul. În grupă, fiind așezat între bor, un element cu

accentuate proprietăți atât de metal, cât și de nemetal, și scandiu, care are proprietăți accentuate de metal, înseamnă că elementul 13 este un metal care are însă și slabe proprietăți nemetalice.

Fiind așezat în grupa a III-a, elementul 13 trebuie să fie trivalent; oxidul lui are formula R_2O_3 . Înadevăr, numărului de ordine 13 îi corespunde elementul aluminiu, ale cărui proprietăți sînt în concordanță cu caracteristicile stabilite pe baza sistemului periodic.

Sistemul periodic ajută la stabilirea compoziției și formulei combinațiilor chimice. De exemplu, ca să se stabilească formula fosfatului de sodiu se ține seamă că fosforul se găsește în grupa a V-a; deci este pentavalent. Oxidul său superior, care poate forma săruri, este prin urmare P_2O_5 . Acest oxid este anhidrida acidului ortofosforic, H_3PO_4 ; deci sarea de sodiu a acestui acid are formula Na_3PO_4 .

Structura atomilor și legea periodicității. Aparentele abateri la care Mendeleev a recurs pentru a satisface cerințele legii periodicității la clasificarea elementelor apar ca o necesitate logică cînd sînt privite în lumina structurii atomilor.

Numărul atomic. Justetea sistemului periodic al lui Mendeleev a fost confirmată cînd *H. G. J. Moseley* a introdus noțiunea de număr atomic (1913). Moseley a supus unei analize spectrale razele X emise de anticatozi confecționați din diferite substanțe simple.

Razele X, vibrații electromagnetice cu lungimi de undă de ordinul a 10^{-8} cm, rezultă la lovirea unui anticatod cu electroni. Aceștia au energia necesară să expulzeze electroni din straturile din apropierea nucleului atomilor substanței din care este confecționat anticatodul; locurile rămase libere sînt imediat ocupate de electroni din straturile exterioare. Aceste salturi de electroni sînt traduse de linii spectrale (spectre de raze X). Radiațiile emise au frecvențe caracteristice substanței folosite drept anticatod.

Pentru obținerea spectrelor de raze X ale elementelor se folosesc cristale drept rețea de difracție, dat fiind lungimea de undă foarte mică a acestor raze (v. experiența lui Bragg).

Spectrele de raze X ale elementelor sînt formate din grupe de linii de intensități diferite, notate cu literele α , β , γ ... Cea mai intensivă este linia α , care are lungimea de undă cea mai mare. Mai multe linii spectrale formează o serie. Notarea seriilor se face cu literele K , L , M , N ... Diferitele serii se deosebesc prin structura lor; dar aceeași serie la diferite elemente are structură analogă.

Constatînd după spectrele de raze X ale elementelor (fig. 56) că, cu cît crește masa atomică a elementului, liniile spectrale se deplasează spre lungimi de

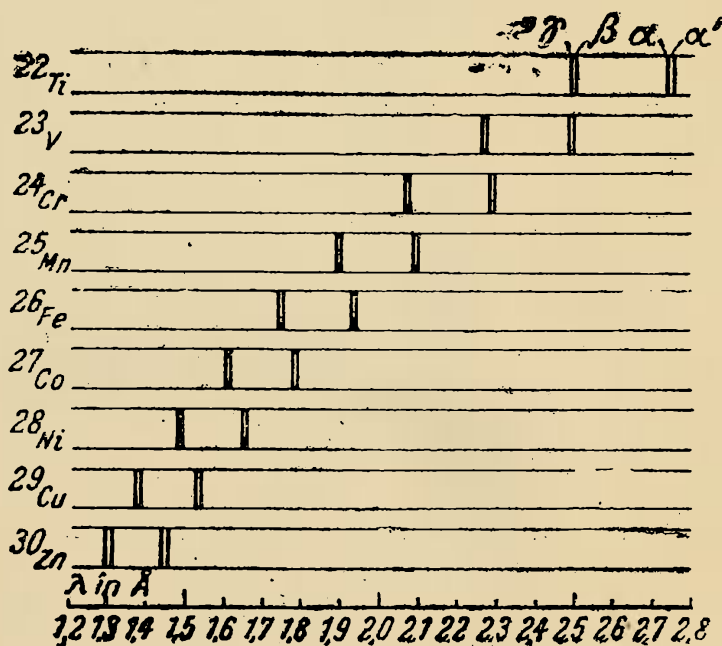


Fig. 56. Liniile seriei K din spectrele de raze X ale unor elemente cu numere de ordine între 22 și 30.

undă mai mici (frecvențe mai mari), Moseley a stabilit relația liniară între rădăcina pătrată a frecvenței ν a unei linii spectrale și numărul atomic Z , al elementului respectiv:

$$\sqrt{\nu} = a(Z - \sigma),$$

unde a este o constantă de proporționalitate pentru toate seriile spectrului ($2,47 \cdot 10^{15}$) iar σ , o constantă pentru toate liniile unei serii anumite (de exemplu, pentru seria K , $\sigma = 1,0$).

Cu ajutorul acestei relații, cunoscută ca *legea lui Moseley*, din lungimile de undă ale liniilor spectrelor de raze X s-au determinat numerele atomice, Z , pentru diferitele elemente din sistemul periodic. Aceste numere corespund cu totul numerelor care indică locul elementelor din clasificarea lui Mendeleev; în afară de aceasta, au dispărut aparentele nepotriviri constante la așezarea unor elemente în ordinea maselor atomice (Ar-K; Co-Ni; Te-J; Pa-Th). Deci numărul atomic al unui element este identic cu numărul de ordine al acelui element în sistemul periodic.

Prin măsurătorile efectuate, Moseley, pe lângă faptul că a adus o confirmare a valabilității numerelor atomice derivate din sistemul periodic, a verificat ordinea așezării elementelor din grupa lantanidelor, elemente atât de greu de deosebit între ele, încât se pusese problema dacă în adevăr lantanidele sînt elemente diferite.

Determinarea numerelor de ordine ale elementelor cu ajutorul spectrelor de raze X, permițînd stabilirea tuturor locurilor din sistemul periodic, a prevăzut și posibilitatea existenței unor elemente încă nedescoperite. Astfel, în seria elementelor de la hidrogen la uraniu, Moseley a arătat că sînt lipsă șase elemente, cu numerele de ordine 43, 61, 72, 75, 85 și 87. Două din aceste elemente au fost descoperite ulterior ca fiind specii atomice stabile, și anume *hafniul* (72) și *reniul* (75). Astăzi se cunosc și celelalte patru elemente: *tehnețiul*, *prometiul*, *astatin* și *franciul*, care sînt radioactive, — fie ca membri din familii radioactive naturale, fie ca produse de reacții nucleare.

Marea importanță a ipotezei lui Moseley din punctul de vedere al structurii atomice constă în concepția sa că numărul atomic al unui element este identic numeric cu sarcina electrică pozitivă a nucleului. Unitatea de electricitate pozitivă este sarcina protonului și pe această bază nucleul de hidrogen are sarcina $+1$; valoarea crește cu o unitate cînd se trece de la un element la următorul în seria elementelor.

Deci, datorită lui Moseley s-a introdus o modificare în baza clasificării elementelor; locul masei atomice l-a luat numărul atomic. Ca urmare, clasificarea elementelor în succesiunea stabilită de Mendeleev a încetat să fie o construcție logică; ea a devenit o clasificare naturală a elementelor: *în sistemul periodic, elementele sînt așezate într-o succesiune riguroasă, în ordinea crescîndă a sarcinilor nucleelor atomice*. Ca urmare, în formularea actuală, legea periodicității se exprimă astfel: *proprietățile elementelor chimice depind de structura atomului și variază în mod periodic cu numărul atomic*.

Structura învelișului electronic și legea periodicității. Variația periodică a proprietăților elementelor este legată de modificările în structura învelișurilor electronice ale atomilor.

Elementul cu numărul de ordine 1 este hidrogenul, care are un singur electron în stratul K , ($n=1$); îi urmează heliul, cu numărul de ordine 2, care are doi electroni în stratul K . Aceste două elemente formează perioada 1 a sistemului.

Cu litiul, elementul cu numărul de ordine 3, începe completarea celui de-al doilea strat electronic, — stratul L , ($n=2$), — care se completează cu câte un electron pe măsură ce crește numărul de ordine al elementului, pînă la neon. Toate elementele la care are loc completarea stratului electronic L formează perioada 2 a sistemului.

În mod similar sînt alcătuite învelișurile electronice ale elementelor perioadei 3, în sensul că la elementele de la sodiu pînă la argon se completează stratul electronic M , ($n=3$) cu câte un electron.

Completarea straturilor electronice ale elementelor din perioada 4 nu urmează însă în aceeași măsură regularitatea observată la elementele din perioadele mici. La potasiu începe completarea stratului electronic N , completare care se oprește însă la calciu. La elementele următoare, — de la scandiu pînă la cupru —, se completează treptat nu ultimul strat electronic, — stratul N , ($n=4$), — care rămîne cu doi electroni (sau chiar numai cu unul), ci penultimul strat, stratul M , astfel încît cuprul are 18 electroni pe stratul M . La elementele după cupru continuă însă completarea stratului N , care în cazul kriptonului are opt electroni.

Completarea straturilor electronice ale elementelor din perioada 5 se face analog elementelor perioadei 4, adică la rubidiu începe completarea stratului O , ($n=5$). Această completare se întrerupe de la itriu pînă la argint, cînd elementele cuprinse în acest interval își completează stratul penultim, stratul N ; de la argint la xenon urmează din nou completarea stratului electronic exterior, stratul O .

La elementele din perioadele 6 și 7, distribuția electronilor pe nivelele respective se face analog (tabela 10), cu deosebirea însă că la 14 elemente după lantan se completează stratul antepenultim, — stratul N , — pînă la 32 electroni, după cum la elementele după actiniu începe completarea stratului O .

Tabela 10

Perioadele	Elementele din perioade și numerele lor atomice	Numărul electronilor pe straturi						
		K	L	M	N	O	P	Q
1	1H→2He	1→2						
2	3Li→10Ne	2	1→8					
3	11Na→18Ar	2	8	1→8				
4	19K→36Kr	2	8	8→18	1→8			
5	37Rb→54Xe	2	8	18	8→18	1→8		
6	55Cs→86Rn	2	8	18	18→32	8→18	1→8	
7	87Fr→103Lr	2	8	18	32	18→32	8	1→2

Se observă că la elementele din perioadele mari are loc, pe lângă completarea stratului electronic exterior, și completarea unor straturi electronice interioare.

Pentru a înțelege configurația electronică a atomilor elementelor în succesiunea lor în sistemul periodic, trebuie să se țină seama de principiile

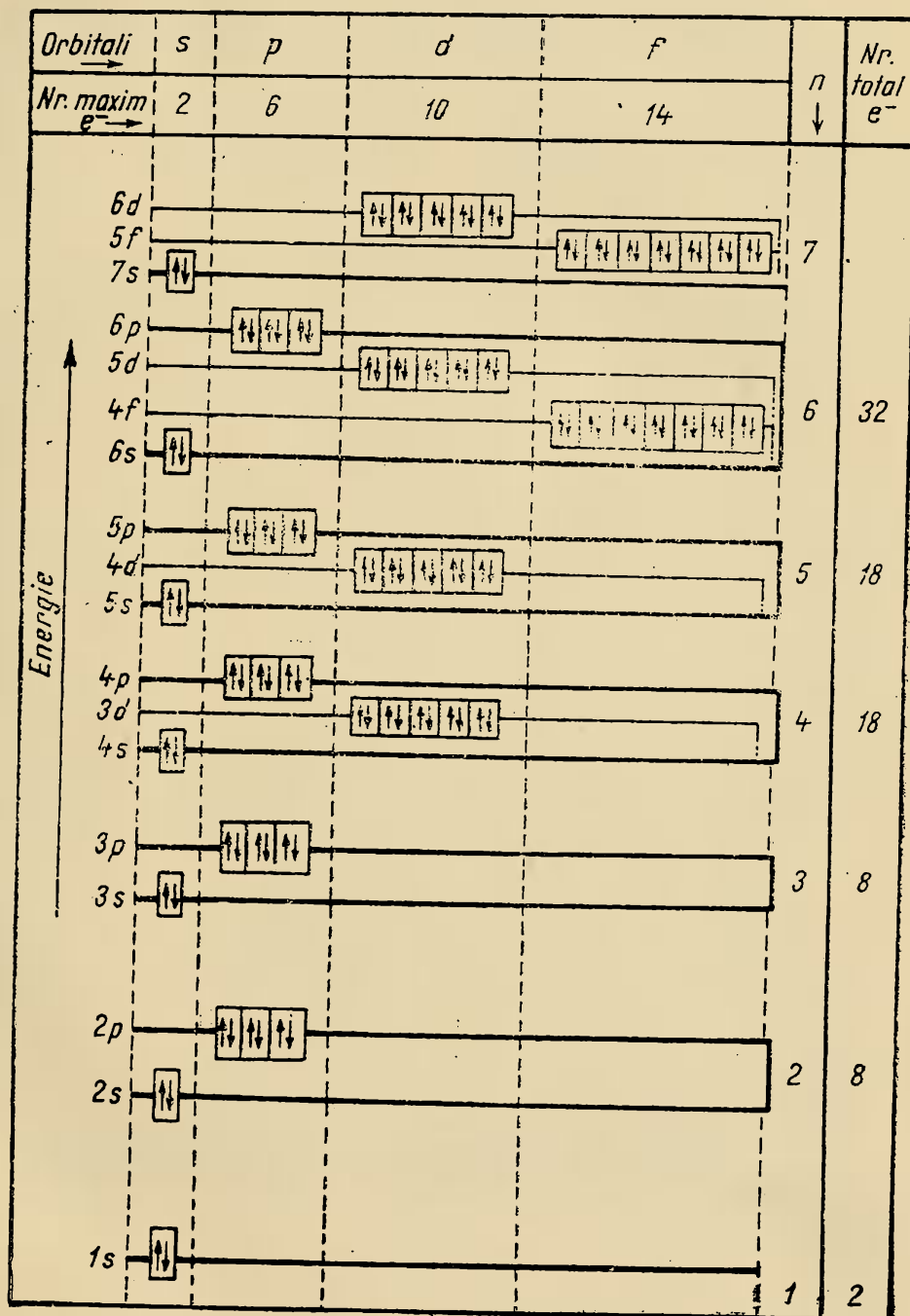


Fig. 57. Distribuția electronilor în orbitalii atomici în ordinea aproximativă a creșterii nivelelor de energie.

menționate în capitolul precedent : principiul de excludere a lui Pauli și regula lui Hund.

Starea normală a unui atom este starea în care are energia minimă ; ca urmare, electronul în plus care se adaugă electronilor precedenți, cînd se trece de la un element la următorul, în ordinea creșterii numărului atomic, adică *electronul distinctiv*, se așază într-un orbital de energie cît mai mică, ca fiind cel mai stabil. În fig. 57 este reprezentată distribuția electronilor în orbitalii atomici în ordinea aproximativă a creșterii nivelelor de energie.

Se observă că succesiunea este : $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, \dots$ Această reprezentare are o bună aproximație față de realitate. (Există însă unele excepții observate la regula așezării electronilor în orbitali.)

La primul element din sistemul periodic, hidrogenul, atomul conține un singur electron corespunzător la $n = 1$ și $l = 0$, adică acest unic electron este $1s$ (v. tabela 4). Starea fundamentală a atomului de heliu, care are doi electroni pe același orbital ($n = 1$ și $l = 0$), corespunde configurației $1s^2$. Acești doi electroni au, conform principiului lui Pauli, spin antiparalel. Ei formează stratul K , care rămîne neschimbat la elementele ce urmează după heliu.

Cu al treilea element, litiul, începe stratul L . Cum al treilea electron corespunde la $n = 2$ și $l = 0$, configurația electronică a atomului de litiu este $1s^2 2s^1$. La al patrulea element, beriliul, configurația electronică a atomului este $1s^2 2s^2$. Cum orice orbital s nu poate fi ocupat de mai mult de doi electroni, la atomul de bor, al cincilea electron, care are $n = 2$ și $l = 1$, se găsește în orbitalul următor, și anume în $2p$; configurația electronică a atomului de bor este deci $1s^2 2s^2 2p^1$. Configurația electronică a atomului de carbon, al șaselea element în sistemul periodic, este $1s^2 2s^2 2p^2$ (cei doi electroni $2p$ sînt necuplați și se găsesc în doi orbitali diferiți p_x, p_y , conform regulii lui Hund). Tot așa, la atomul de azot, al șaptelea element din sistem, care are configurația electronică $1s^2 2s^2 2p^3$, cei trei electroni $2p$ sînt necuplați și se găsesc în cei trei orbitali p_x, p_y, p_z . La atomul de oxigen, care are configurația electronică $1s^2 2s^2 2p^4$, electronii $2p$ sînt : doi cuplați în orbitalul p_x și doi necuplați în orbitalii p_y, p_z . La atomul de fluor sînt două perechi de electroni $2p$ cuplați (în orbitalii p_x, p_y) și un electron necuplat (în orbitalul p_z). Ultimul element din perioada 2, neonul, cu configurația electronică $1s^2 2s^2 2p^6$, are toți electronii cuplați, configurație de mare stabilitate, care conferă elementului respectiv o inerție chimică. Stratul L astfel completat rămîne neschimbat la toate elementele care urmează neonului.

Completarea cu electroni a orbitalilor cu $n = 3$ se face analog, așa încît atomul de sodiu, primul element din perioada 3, are configurația electronică $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, iar atomul de argon, ultimul element din perioadă, are configurația electronică $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Cu perioada 4 începe ocuparea cu electroni a orbitalului $4s$, cu un electron la atomul de potasiu și cu doi electroni la atomul de calciu. La elementele următoare calciului, electronul distinctiv nu se mai așază însă într-un orbital $4p$, ci într-un orbital $3d$, ținînd seamă că acesta are o energie

mai mică decât orbitalul $4p$. Prin urmare, începînd cu elementul scandiu, electronul distinctiv completează un strat interior al atomului în loc să completeze un strat exterior. Cum în total pot exista zece electroni d (așezați în cinci orbitali), numai după ce atomii elementelor de la scandiu la zinc completează succesiv orbitalii $3d$, începe completarea cu electroni a orbitalilor $4p$ (din nivelul de energie N).

Elementele la care are loc completarea cu electroni a orbitalilor d se numesc *elemente de tranziție* (sau *elemente tranziționale*).

În mod asemănător se produce și completarea cu electroni a stratului O , cu $n = 5$. Astfel, perioada 5 conține de asemenea 18 elemente (ca și perioada 4), din care zece sînt elemente de tranziție (la atomii acestor elemente electronii completează întîi orbitalii $4d$, înainte de orbitalii $5p$). Ea se termină cu xenonul, la care stratul electronic exterior al atomului are configurația $5s^2 5p^6$.

Perioada 6, cea mai mare dintre toate perioadele din sistem, conține 32 elemente, din care la 14 elemente electronul distinctiv completează după orbitalii $6s$, orbitalii $4f$ (adică din stratul antepenultim). Aceste 14 elemente sînt *lantanidele*. La elementele următoare lantanidelor continuă completarea cu electroni a orbitalilor $5d$ și apoi a orbitalilor $6p$.

În mod analog, perioada 7 cuprinde 14 elemente la care, după completarea cu electroni a orbitalului $7s$, se ocupă cu electroni orbitalii $5f$. Aceste 14 elemente sînt *actinidele*.

Comparînd așezarea elementelor în sistemul periodic al lui Mendeleev, se constată că *numărul perioadei în care se află elementul este egal cu numărul straturilor electronice ale atomului său, iar numărul de ordine al elementelor este egal cu numărul electronilor lor*.

Structura electronică este și o confirmare a justetei inversiunilor maselor atomice întîlnite la așezarea elementelor în sistem ($K - Ar$; $Co - Ni$; $Te - J$), a așezării într-un singur loc a lantanidelor și, de asemenea, a actinidelor, cum și așezarea gazelor rare în grupa a VIII-a principală.

Structura electronică explică și variația periodică a proprietăților chimice ale elementelor din sistem. Este cunoscut că proprietățile chimice sînt determinate de configurația electronică a atomilor elementelor. Or, din studiul structurii electronice a elementelor se observă că, după un număr de elemente, configurația stratului electronic exterior se repetă.

Pe baza celor arătate se poate înțelege caracterul periodic al clasificării elementelor. Elementele așezate în aceeași grupă au un schelet electronic diferit, dar un strat periferic identic, așa încît structurile electronice ale tuturor elementelor pot fi încadrate într-un număr unic de structuri electronice pe grupe. Proprietățile care depind mai ales de stratul exterior de electroni trebuie să fie analoge pentru elementele din aceeași grupă. Este cazul proprietăților chimice.

O deosebită influență asupra variației proprietăților chimice are modul cum se face completarea straturilor electronice. Proprietățile chimice ale unui element sînt influențate în cea mai mare măsură de structura stratului electronic exterior, mai puțin de structura stratului electronic penultim și,

în cea mai mică măsură, de structura stratului electronic antepenultim. De aceea, în perioadele mici, proprietățile elementelor diferă destul de mult între ele (de exemplu oxigenul de fluor); în perioadele mari, elementele ale căror atomi își completează stratul electronic penultim sînt mai asemănătoare (de exemplu cobaltul și nichelul), iar cele ale căror atomi își completează stratul electronic antepenultim (de exemplu, lantanidele) sînt aproape identice din punct de vedere chimic.

În concluzie, se pot distinge trei tipuri de structuri electronice :

1. *Structuri electronice la care electronul distinctiv se găsește în stratul exterior* (care poate conține 1 — 8 electroni). Elementele respective sînt cuprinse în subgrupele principale din sistemul periodic.

Configurațiile electronice ale atomilor respectivi pot fi reduse la un număr mic de structuri electronice de grupă : ns^1 pentru subgrupa I principală, ns^2 pentru subgrupa a II-a principală, ns^2np^1 pentru subgrupa a III-a principală și așa mai departe pînă la ns^2np^6 pentru subgrupa a VIII-a principală. (Prin n s-a notat numărul stratului exterior, v. tabela 11).

Tabela 11

Configurația electronică a elementelor

Grupa	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
Configurație electronică	ns^1	ns^2	$ns^2 np^1$	$ns^2 np^2$	$ns^2 np^3$	$ns^2 np^4$	$ns^2 np^5$	$ns^2 np^6$		
Elementele normale	H Li Na K Rb Cs Fr	Be Mg Ca Sr Ba Ra	B Al Ga In Tl	C Si Ge Sn Pb	N P As Sb Bi	O S Se Te Po	F Cl Br J At	He Ne Ar Kr Xe Rn		
	Cu Ag Au	Zn Cd Hg								
			$(n-1)d^1 ns^2$	$(n-1)d^2 ns^2$	$(n-1)d^3 ns^2$	$(n-1)d^4 ns^2$	$(n-1)d^5 ns^2$	$(n-1)d^6 \cdots ns^2$		
Elementele de tranziție			Sc Y La Ac	Ti Zr Hf	V Nb Ta	Cr Mo W	Mn Tc Re	Fe, Co, Ni Ru, Rh, Pd Os, Ir, Pt		
	$(n-2)f^{1 \cdots 14}(n-1)d^1 ns^2$									
Lantanide	Ce,	Pr,	Nd, Pm,	Sm, Eu,	Gd, Tb,	Dy,	Ho,	Er, Tm,	Yb,	Lu
Actinide	Th,	Pa,	U, Np,	Pu, Am,	Cm	Bk, Cf,	Es,	Fm, Md,	No,	Lr

Observație. La unele elemente ca : Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, structura electronică este puțin diferită de cea indicată în tabelă.

Configurația electronică a atomilor elementelor din subgrupa a VIII-a principală fiind de mare stabilitate, elementele vecine acestei grupe tind să dobândească o asemenea structură. Astfel, elementele din subgrupele principale VII, VI și V au tendința de a accepta 1, 2, 3 electroni pentru a trece la configurația stabilă a gazului rar din perioada respectivă ($1s^2$ la heliu; ns^2np^6 la celelalte gaze rare). Așa se explică și caracterul electronegativ al elementelor din ultimele subgrupe principale din sistemul periodic. Elementele din subgrupele I, II, III principale manifestă tendință de a ceda 1, 2, 3 electroni pentru a trece la configurația stabilă a gazului rar din perioada precedentă. Așa se explică și caracterul electropozitiv al elementelor din primele subgrupe principale din sistemul periodic.

2. *Structuri electronice la care electronul distinctiv de găsește în penultimul strat* (care poate conține 9—18 electroni). Elementele respective sînt cuprinse în subgrupele secundare din sistemul periodic; sînt elementele de tranziție.

Configurațiile electronice ale atomilor respectivi au structura identică $(n-1)d^x; ns^2$, adică în ultimul strat (n) se găsesc 2 electroni s , iar în penultimul strat ($n-1$) se pot găsi 1 pînă la 10 electroni d . Deci atomii elementelor de tranziție conțin, în afară de stratul exterior incomplet, și un strat interior în curs de completare.

Atomii elementelor de tranziție pot ceda electronii din stratul exterior (ns^2) formînd ioni bivalenți electropozitivi; în afară de aceasta mai pot ceda pînă la 5 electroni d din penultimul strat. Așa se explică, de exemplu, existența ionilor Sc^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+} , Cr^{6+} , Mn^{7+} .

3. *Structuri electronice la care electronul distinctiv se găsește în antepenultimul strat* (care poate conține 19—32 electroni). Elementele respective formează grupa lantanidelor (în perioada 6) și grupa actinidelor (în perioada 7).

Configurațiile electronice ale atomilor acestor elemente au structura identică: $(n-2)f^x; (n-1)d^1; ns^2$, adică în ultimul strat (n) se găsesc 2 electroni s , în penultimul strat ($n-1$) se găsește un electron d , iar în antipenultimul strat ($n-2$) se pot găsi 1—14 electroni f . Deci, atomii elementelor din grupa lantanidelor sau a actinidelor conțin două straturi periferice incomplete și un strat, antipenultim, în curs de completare.

Configurația electronică a straturilor exterioare explică trivalența obișnuită a elementelor respective prin cedarea a trei electroni [ns^2 și $(n-1)d^1$] cum și, uneori, comportarea ca ioni bivalenți (prin cedarea numai a celor 2 electroni ns^2).

LEGĂTURI CHIMICE

Valența unui element este o proprietate foarte importantă a elementelor, deoarece constituie baza formării moleculelor substanțelor. Natura valenței și modul de formare a moleculelor a început să fie înțeleasă însă numai după dezvoltarea teoriei structurii electronice a atomului.

O dată cu apariția concepțiilor electronice s-a dovedit că legăturile chimice dintre atomii din molecule sînt datorite electronilor.

Teoria electronică a valenței, în special în dezvoltarea ei mecanică-cuantică, a lămurit în mod rațional un bogat material factual. Fundamentarea teoriei electronice a valenței a fost dată de *W. Kossel* și *G. N. Lewis*, în 1916, care, în mod independent, au observat importanța gazelor rare în sistemul periodic cu privire la stabilitatea și proprietăților speciale ale unor configurații electronice complete.

Teoria electronică a valenței se fundamentează pe principiul că transformările chimice ale atomilor sînt datorite tendinței acestora de a-și modifica stratul exterior de electroni, astfel încît să dobîndească configurație stabilă de gaz rar (sau cît mai apropiată de ea).

Configurația electronică a gazelor rare este foarte stabilă. Cu excepția atomului de heliu, al cărui înveliș electronic este format din doi electroni, adică un dublet (configurația s^2), la toate celelalte gaze rare, atomii conțin în stratul electronic exterior opt electroni, adică un octet (configurația s^2p^6).

Atomii care au configurație diferită de aceasta, deci mai puțin stabilă, manifestă tendința să și-o stabilizeze. După modul cum se realizează configurația de gaz rar se deosebesc: electrovalența și covalența.

Electrovalența. După teoria electronică a valenței a lui *W. Kossel* (1916), unele combinații chimice se formează prin atracția electrostatică a ionilor cu sarcini de semn contrar rezultați în urma unui transfer de electroni între doi atomi. De exemplu, formarea clorurii de sodiu poate fi interpretată drept un transfer al unui electron de la atomul de sodiu la

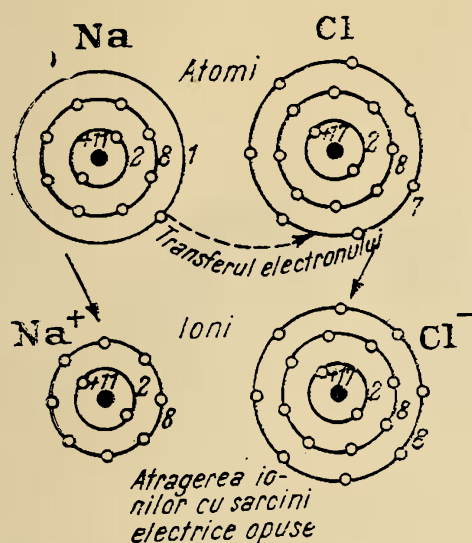
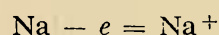
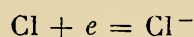


Fig. 58. Formarea legăturii electrovalente la clorura de sodiu.

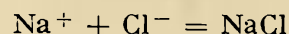
atomul de clor. Atomul de sodiu are un electron în stratul exterior și, prin cedarea acestui electron, el devine un ion cu sarcină pozitivă :



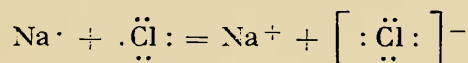
Atomul de clor, care are șapte electroni în stratul electronic exterior, poate accepta un electron pentru a-și completa octetul și astfel se formează un ion cu sarcină negativă :



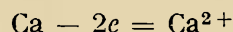
Acești doi ioni, Na^+ și Cl^- , au sarcini egale și de semn contrar ; între ei are loc o atracție electrostatică și rezultă clorura de sodiu (fig. 58) :



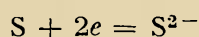
Folosindu-se *formulele electronice*, în care se notează prin puncte electronii de valență ai atomilor participanți, reacția de formare a clorurii de sodiu se poate scrie :



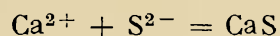
În mod similar, calciul, care are doi electroni pe stratul exterior, poate ceda acești electroni și devine astfel ion bivalent pozitiv :



Sulful, avînd șase electroni în stratul exterior, poate accepta doi electroni ca să-și completeze octetul. El este deci un ion bivalent negativ :



Ionul de calciu și ionul de sulf sînt particule încărcate cu sarcini electrice egale și de semn contrar ; ei se atrag și formează sulfură de calciu :



Pentru ca să rezulte substanțele compuse, numărul de sarcini ale ionilor pozitivi trebuie să fie egal cu numărul de sarcini ale ionilor negativi.

Combinațiile rezultate în urma atracției electrostatice între ioni cu sarcini de semn contrar se numesc combinații ionice.

Legătura rezultată prin transferul de electroni este cunoscută sub numele de legătură electrovalentă (sau heteropolară sau ionică), iar proprietatea atomului de a forma o astfel de legătură se numește electrovalență. Ea este determinată de numărul de electroni pe care atomul îi poate primi sau ceda prin transfer.

La elementele din grupele principale, electrovalența poate fi dedusă ușor din regula octetului de valență ; ea este egală cu numărul de electroni

ce trebuie cedați sau acceptați de un atom pentru a dobîndi o configurație cu opt electroni exteriori.

Mărimea electrovalenței ionilor rezultată în urma transferului de electroni este determinată de numărul acestor electroni: numărul de electroni cedați de atomul unui element reprezintă *valența pozitivă* a elementului respectiv, iar numărul de electroni acceptați de atomul unui element reprezintă *valența negativă* a elementului respectiv.

Spre deosebire de elementele din subgrupele principale ale sistemului periodic, ale căror ioni au configurație de gaz rar, elementele de tranziție formează ioni (numai pozitivi) care au stratul exterior incomplet sau ocupat cu 18 electroni. De exemplu, ionul Fe^{3+} are configurația electronică $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ sau ionul Cu^+ are configurația electronică $1s^2 2s^2 2p^6 2d^{10}$.

Ionii sînt în general mai stabili decît atomii respectivi. Stabilitatea lor scade însă pe măsură ce crește diferența între numărul sarcinilor nucleare (Z) și numărul de electroni din înveliș. De aceea, stabili sînt ionii pozitivi mono-, bi- și chiar trivalenți. (Ionii pozitivi cu volum mic și sarcină mare au tendința de a forma covalențe.) Tot așa, stabili sînt ionii negativi monovalenți; cei bi- și trivalenți pot exista numai în stare solidă. Astfel, de exemplu, carbonul are o tendință accentuată de a forma covalențe și extrem de redusă de a forma ioni. Ionul C^{4+} , care ar avea numai doi electroni în stratul K și un volum mai mic decît atomul de heliu (sarcina mult mai mare a nucleului, $+6$, ar atrage puternic cei doi electroni) nu se cunoaște, iar ionul C^{4-} se întîlnește numai în două combinații, carbura de beriliu (CBe_2) și carbura de aluminiu (C_3Al_4), care există numai în stare solidă.

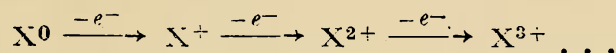
Legătura electrovalentă nu este decît o atracție electrostatică. Fiecare ion pozitiv este înconjurat de ioni negativi și fiecare ion negativ este înconjurat de ioni pozitivi. De aceea, formula clorurii de sodiu ar trebui scrisă corect Na^+Cl^- .

Fiind de natură electrostatică, legătura electrovalentă nu este o legătură rigidă. Ionii uniți prin această legătură nu au o poziție fixă unii față de alții. În stare topită sau în soluție, ei sînt independenți, mișcîndu-se liber (v. „Disociația electrolitică“). În cristale, ionii sînt orînduiți în mod regulat, formînd rețele cristaline ionice; ei ocupă anumite poziții în jurul cărora pot oscila (v. „Structura substanțelor solide“).

Combinațiile ionice se deosebesc de alte combinații prin anumite proprietăți: sînt substanțe solide, cu punct de topire ridicat (de exemplu clorura de sodiu se topește la 801°C), conduc curentul electric în topitură sau soluție etc.

Schimbările de energie la formarea legăturilor ionice. Stabilirea unei legături chimice între doi atomi este însoțită de o schimbare de energie. Astfel, formarea unui ion pozitiv dintr-un atom neutru necesită un consum de energie (este un proces endoterm). Această energie, numită *energie de ionizare*, este cu atît mai mare cu cît electronul respectiv este mai puternic reținut în atom. Se reamintește energia de ionizare a hidrogenului, $314,4$ kcal, adică $13,6$ eV/atom-gram. Sodiul are energia de ionizare $5,38$ eV ($118,0$ kcal/atom-gram). La îndepărtarea unui al doilea electron și apoi

a unui al treilea electron din atom, adică pentru a provoca ionizarea multiplă a unui element :



energia de ionizare crește mult datorită intensificării atracției electrostatice a ionului pozitiv format ; energiile de ionizare succesivă cresc în mod progresiv (tabela 12). De exemplu, pentru formarea ionului Be^{2+} , energia de ionizare este $9,32 + 18,21 = 27,53$ eV (594,5 kcal/atom-gram), iar pentru ionul Al^{3+} , energia de ionizare este $5,98 + 18,82 + 28,44 = 53,24$ eV (1 223 kcal/atom-gram).

Tabela 12

Energia de ionizare pentru îndepărtarea succesivă a primilor electroni din atomii unor elemente
(în eV/atom-gram)

Elementul		primul	al 2-lea	al 3-lea	al 4-lea	al 5-lea electron
Z	Simbolul					
1	H	13,595				
2	He	24,58	54,4			
3	Li	5,39	75,62	122,42		
4	Be	9,32	18,21	153,5	217,7	
5	B	8,30	15,15	37,75	259,3	340,1
6	C	11,26	24,38	47,26	67,48	392,0

Acceptarea unui electron de către un atom pentru formarea unui ion negativ este însoțită, în general, de degajare de energie (procesul este exoterm). Această energie, numită *afinitate pentru electron*, provine din cuplarea spinului electronului acceptat cu spinul partenerului său de pe un orbital din atom ocupat inițial de un singur electron. De exemplu, afinitatea pentru electron (în kcal/atom-gram) a hidrogenului este H^- 32,2, iar a halogenilor : F^- 81,7 ; Cl^- 92,5 ; Br^- 87,1 ; I^- 79,2. Electrovalența maximă este dată de numărul de electroni cu spin necuplat. La formarea însă a ionului O^{2-} sau a ionului S^{2-} , de exemplu, repulsia electrostatică manifestată între ionul O^- , respectiv S^- și cel de-al doilea electron întrece energia câștigată la cuplarea spinilor electronilor, așa încât afinitatea pentru electron devine un proces endoterm (-166 kcal pentru O^{2-} , respectiv $-79,5$ kcal pentru S^{2-}).

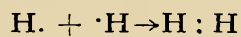
La formarea unei legături electrovalente între o pereche de atomi izolați, M, X, numai o parte din energia de ionizare I a metalului M este, în general, compensată de afinitatea pentru electron E a atomului de nemetal, X ; diferența de energie este $\Delta U = +I_M - E_X$. Atât timp cât ionii rămân izolați, întregul proces este endoterm. Însă, când se formează molecula unei sări binare în stare de vapori, datorită atracției dintre ioni are loc un câștig de energie electrostatică. De exemplu, la halogenurile me-

talelor alcaline, această energie este de ordinul a 100 kcal/mol și deci suficientă să compenseze cheltuiala de energie în procesul de ionizare.

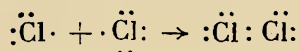
Mult mai importantă însă decât constituția unei molecule izolate a unei sări în stare de vapori este comportarea sărurilor în stare solidă sau în soluție. În ambele aceste stări, în balanța energetică intervin factori care caută să stabilizeze legătura ionică; și anume: *energia de rețea a cristalului* (v. „Starea solidă”) respectiv *energia de solvatare* a ionilor într-un dizolvant polar (v. „Dizolvarea”).

Covalența. La majoritatea substanțelor, atomii din molecule nu sînt menținuți împreună de forțe electrostatice. Astfel, la moleculele formate din atomi identici: H_2 , Cl_2 , Br_2 etc., atomii sînt legați între ei prin participarea a cîte unui electron din partea fiecărui atom, formînd o pereche de electroni comuni între cei doi atomi. Ca urmare, fiecare dintre atomi își completează octetul (sau dubletul), dobîndind astfel configurația electronică stabilă a unui gaz rar. Aceasta este teoria electronică a valenței elaborată de *G. Lewis* (1916) și dezvoltată apoi de *I. Langmuir* (1919).

De exemplu, în cazul moleculei de hidrogen, fiecare atom de hidrogen participă cu unicul său electron la formarea unei perechi de electroni comuni; în modul acesta, fiecare dintre cei doi atomi de hidrogen are în orbitalul 1s doi electroni, adică are aceeași configurație electronică ca și heliul:

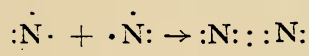


În mod similar se formează și molecula clorului. Fiecare atom liber are șapte electroni exteriori; în moleculă însă, doi electroni devin comuni (formînd o pereche), astfel încît fiecare din atomi are un octet electronic (fig. 59):



(În sistemul de notație cu formule electronice, fiecărei liniuțe de valență îi corespunde o pereche de electroni, reprezentată prin două puncte și notată între simbolurile elementelor componente.)

Unii atomi formează molecule cu participarea mai multor electroni; de exemplu în molecula de azot, atomii sînt legați prin trei perechi de electroni, adică prin o legătură triplă:



Cu cele trei perechi de electroni comuni, fiecare atom de azot își completează octetul.

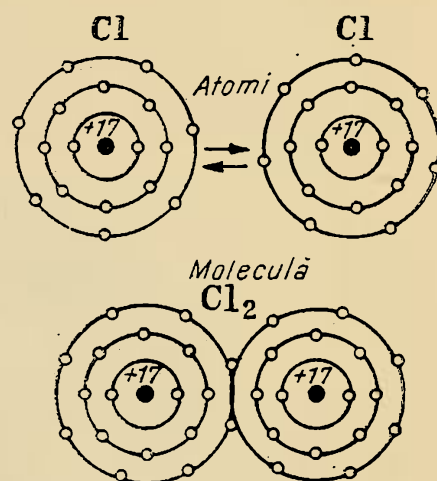
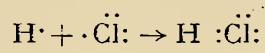


Fig. 59. Formarea moleculei de clor.

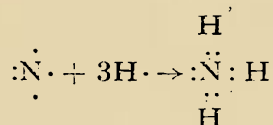
Combinățiile rezultate în urma punerii în comun a unor perechi de electroni între doi atomi se numesc combinații covalente.

Legătura formată datorită participării în comun a electronilor proveniți de la doi atomi diferiți se numește legătură covalentă (sau homeopolară sau atomică), iar proprietatea atomului de a forma o astfel de legătură se numește covalență.

Dar nu numai atomii aceluiasi element pot fi legați prin covalență, ci și atomii unor elemente diferite, care însă nu au proprietăți chimice prea deosebite, cum ar fi atomii a două nemetale. De exemplu, în molecula de acid clorhidric gazos, clorul este legat de hidrogen printr-o covalență. Clorul, avînd șapte electroni pe stratul exterior, necesită un singur electron pentru formarea octetului; acest electron este pus la dispoziție de către atomul de hidrogen, astfel încît se formează o pereche de electroni comuni :



La formarea amoniacului prin combinarea azotului cu hidrogenul, atomul de azot, care are cinci electroni în stratul exterior, formează cu electronii a trei atomi de hidrogen, trei perechi de electroni comuni :



În moleculele de acid clorhidric și amoniac, fiecare atom de hidrogen are configurația stabilă a heliului, iar atomul de clor, respectiv atomul de azot, are octetul stabil.

Regula octetului se aplică riguros numai la elementele din prima perioadă mică (Be, B, C, N, O, F). Pentru acestea, de altfel, principiul lui Pauli limitează numărul orbitalilor la patru, ținînd seamă că stratul electronic exterior al acestor atomi este stratul *L*, care poate conține cel mult opt electroni.

Atomii elementelor din perioadele următoare pot forma însă combinații și cu participarea a 10, 12, 14, 16 electroni, de exemplu SF_6 . Explicația constă în posibilitatea folosirii și a unor orbitali *d* la formarea legăturilor covalente.

Spre deosebire de legătura electrovalentă, legătura covalentă este rigidă și de obicei orientată în spațiu; atomii sînt legați fix între ei, la distanțe anumite, formînd unghiuri fixe între ei. Din această cauză, moleculele ale căror atomi sînt legați prin legături covalente sînt foarte stabile, astfel încît pentru desfacerea lor în atomi este necesară o cantitate foarte mare de energie.

Cum formarea legăturii covalente nu se face prin transfer de electroni, înseamnă că moleculele rezultate nu conțin ioni.

În stare de vapori sau în soluție, moleculele se comportă ca un întreg, iar în stare solidă formează rețele cristaline moleculare (v. „Starea solidă“).

Combinățiile covalente au puncte de topire și de fierbere joase, iar cînd sînt solubile în apă, soluțiile respective nu conduc curentul electric.

Legăturile covalente se întîlnesc în mai toate moleculele combinațiilor organice și ale substanțelor în stare gazoasă la temperatura obișnuită.

Electronegativitatea elementelor. Atît potențialele de ionizare cît și afinitățile pentru electron pot fi considerate expresii mai mult sau mai puțin cantitative ale unei proprietăți generale a elementelor, denumită *electronegativitate*, care reprezintă tendința unui atom să atragă electroni.

Astfel, de exemplu, metalele alcaline au electronegativități foarte mici, pe cînd nemetalele tipice, cum este oxigenul, manifestă electronegativități mari. Interacțiunea între un atom cu electronegativitate mică și un atom cu electronegativitate mare constituie un transfer de electroni care duce la formarea de legături electrovalente, pe cînd interacțiunea între doi atomi de electronegativitate înaltă duce la o legătură prin formarea unei perechi de electroni comuni, adică o covalență.

Valorile numerice ale electronegativităților diferitelor elemente pot fi stabilite pe diferite căi:

S. R. Mulliken consideră ca măsură cantitativă pentru electronegativitatea unui element, media dintre energia de ionizare și afinitatea pentru electron: $(I + A)/2$.

L. Pauling consideră că diferența dintre electronegativitățile x_A , x_B a două elemente determină energia care se eliberează cînd legături covalente între atomi de același fel sînt înlocuite prin legături covalente între atomi diferiți. Astfel dacă D_{AA} , D_{BB} , D_{AB} reprezintă energiile de disociere a unei legături simple în perechile respective de atomi $A-A$, $B-B$, $A-B$, scara electronegativităților este definită de relația: $D_{AB} = 1/2(D_{AA} + D_{BB}) + 23,06(x_A - x_B)^2$, energiile fiind măsurate în kcal/atom-gram.

Tabela 13

Valorile electronegativităților determinate după cele două căi sînt în bună concordanță (tabela 13).

În așezarea elementelor din sistemul periodic, electronegativitatea scade în perioadă cu creșterea numărului grupei și în grupă cu creșterea numărului atomic.

Elementele reacționează cu atît mai ușor între ele cu cît diferența dintre electronegativitățile lor este mai mare.

Diferențele de electronegativitate sînt o indicație a polarizării unei legături covalente, adică a măsurii în care electronii sînt inegal repartizați între o pereche de atomi diferiți.

Molecule polare și molecule nepolare. În orice moleculă există sarcini pozitive, cuprinse în nucleu, și sarcini negative, reprezentate prin electroni.

Electronegativitățile unor elemente, în kcal/mol

Elementul	După Pauling	După Mulliken
H	2,1	—
Li	1,0	0,94
Be	1,5	1,46
B	2,0	2,01
C	2,5	2,63
N	3,0	2,33
O	3,5	3,17
F	4,0	3,91
Na	0,9	0,93
Mg	1,2	1,32
Al	1,5	1,81
Si	1,8	2,44
P	2,1	1,81
S	2,5	2,41
Cl	3,0	3,00

Toate sarcinile electrice de același semn pot fi considerate concentrate într-un „centru al sarcinilor electrice“.

În moleculele în care o legătură covalentă leagă atomi identici, perechea de electroni aparține în aceeași măsură ambilor atomi, iar centrele sarcinilor electrice pozitive și negative din moleculă se suprapun; moleculele respective se numesc *nepolare*. Este cazul moleculelor H_2 , Cl_2 , N_2 .

Dacă cei doi atomi uniți prin covalență nu sînt identici, perechea de electroni este atrasă mai mult spre atomul care are o afinitate mai mare pentru electroni (totuși nu atît încît să formeze ioni separați).

Deplasarea electronilor înseamnă însă deplasarea centrului sarcinilor negative din interiorul moleculei. Ca urmare, unul din atomi capătă o sarcină pozitivă, pe cînd celălalt atom, o sarcină negativă (legătura covalentă devine o legătură polară). De exemplu, în legătura $H-Cl$, perechea de electroni este mai mult atrasă spre atomul de clor, care capătă astfel un surplus de sarcină negativă. *Moleculele în care centrul sarcinilor negative nu se suprapune peste centrul sarcinilor pozitive se numesc molecule polare*; ele sînt *dipoli electrice*. Într-o astfel de moleculă, centrul sarcinilor pozitive formează polul pozitiv al moleculei, iar centrul sarcinilor negative formează polul negativ al moleculei. *Produsul dintre sarcina electrică și distanța dintre cei doi poli se numește moment electric sau dipolmoment*; el se notează cu μ și se exprimă în Debye ¹⁾. Deoarece sarcina electronului este $4,8 \cdot 10^{-10}$ u.e.s. și distanțele interatomice în molecule sînt de ordinul 10^{-8} cm, rezultă că momentul electric al unei molecule formată din perechi de ioni este 5—10 D.

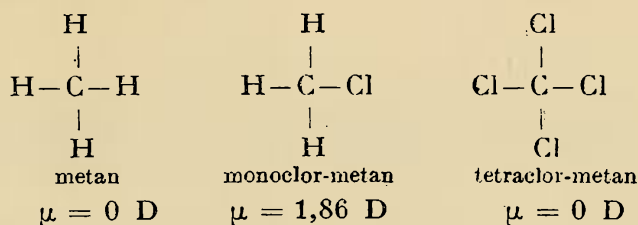
Valorile momentului electric al unei molecule pot da indicații asupra tipului de legătură, cum și asupra configurației moleculelor. Astfel, dacă s-ar considera că acidul clorhidric ar fi alcătuit din ioni H^+ și Cl^- și ținînd seamă de distanța interatomică $r = 1,27 \text{ \AA}$, ar trebui să rezulte un moment electric de: $\mu = e \cdot r = 4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 1,27 \cdot 10^{-8} = 6,1 \cdot 10^{-18}$ u.e.s. · cm = 6,11 D. Molecula de acid clorhidric gazos are însă un moment electric $\mu = 1,08 \text{ D}$; aceasta înseamnă că legătura covalentă $H-Cl$ are un caracter parțial ionic.

Momentul electric global al unei molecule rezultă prin însumarea vectorială a momentelor de legătură. Cînd momentul electric al unei molecule este zero, înseamnă că distanța între centrele sarcinilor pozitive și negative ale moleculei este zero; deci molecula are structura simetrică. De exemplu, molecula de bioxid de carbon CO_2 , are momentul electric zero. Deși fiecare dintre legăturile $C-O$ are un moment permanent (de 2,7 D), momentele electrice ale celor două legături $C-O$ sînt compensate, ceea ce se întîmplă cînd molecula are o structură liniară, atomul de carbon fiind așezat simetric între cei doi atomi de oxigen: $O=C=O$.

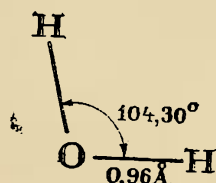
Tot așa, la tetraclorura de carbon (tetraclor-metanul), CCl_4 , din cauza simetriei tetraedrice a moleculei, momentele electrice ale celor patru legături $C-Cl$ (de 1,9 D) se compensează și momentul electric al moleculei

¹⁾ 1 D (un debye) = $1 \cdot 10^{-18}$ u. e.s. · cm.

este zero. Nepolar este și metanul. Unii derivați ai metanului sînt însă polari; de exemplu, monoclor-metanul, CH_3Cl , are momentul electric $\mu = 1,86 \text{ D}$:



Molecula de apă are momentul electric $\mu = 1,84 \text{ D}$, ceea ce dovedește că structura ei nu este liniară. Într-adevăr, s-a stabilit că unghiul pe care cei doi atomi de hidrogen îl formează cu atomul de oxigen este de circa 104° :



La moleculele care conțin atomi diferiți, legați covalent, momentul electric este cu atît mai mare cu cît diferența dintre polaritatea atomilor legați este mai mare. De aceea, moleculele cu legătură covalentă care au un moment electric mare, ar putea fi considerate și molecule cu legătură ionică puternic deformată. Ca urmare, legătura ionică și cea covalentă nu pot fi strict delimitate una de cealaltă, ele fiind cazuri de limită extremă. Legătura reală întrunește de obicei caracterul ionic și covalent. De exemplu, legătura covalentă $\text{H}-\text{Cl}$ are 17% caracter ionic.

Teoria mecanică-cuantică a covalenței. Bazele fizice ale legăturii covalente sînt explicate de mecanica cuantică. După cum s-a arătat, se consideră că în atomul de hidrogen în stare fundamentală, nucleul este înconjurat de un nor electronic. Densitatea norului electronic este mai mare acolo unde probabilitatea prezenței electronului în spațiu este mai mare.

Dacă doi atomi de hidrogen, fiecare alcătuit dintr-un proton și un electron (în orbitalul 1s) se apropie între ei, la un moment dat electronul unui atom poate fi atras și de nucleul celuiilalt atom de hidrogen. Ca urmare, norii electronici se întrepătrund; se produce o redistribuție a densității electronice și rezultă un *orbital molecular* (fig. 60).

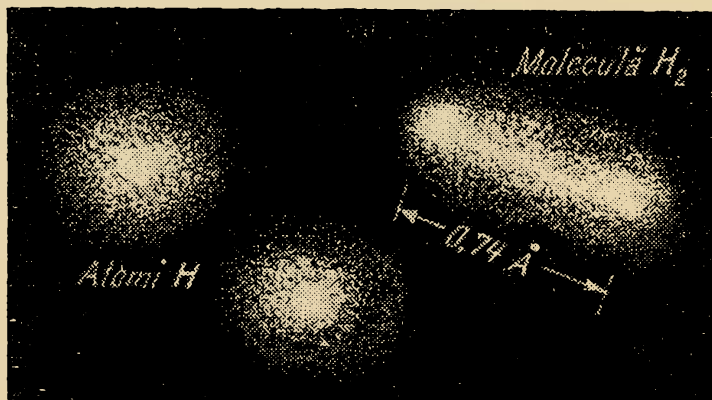


Fig. 60. Distribuția densității electronice în doi atomi de hidrogen și în molecula de hidrogen.

Orbitalul molecular, spre deosebire de cei doi orbitali atomici, cuprinde două nuclee și are densitatea maximă în regiunea dintre aceste două nuclee. El este ocupat de doi electroni cu spin opus. Energia moleculei este mai mică decât suma energiilor celor doi atomi ; deci, molecula este mai stabilă decât atomii participanți.

Pentru a forma o legătură covalentă, fiecare din atomi trebuie să aibă un orbital ocupat de un singur electron (necuplat) ; acești doi electroni trebuie să fie cu spin opus. De aici rezultă că covalența normală a unui atom este dată de numărul electronilor necuplați din atom și nu de numărul total de electroni de valență. Astfel, de exemplu, atomii de azot, oxigen, fluor (v. tabela 4), care au 3, respectiv 2, respectiv 1 electroni necuplați, sînt în mod obișnuit tricovalenți, respectiv bicovalenți, respectiv monocovalent. Faptul că un atom al unui element din prima perioadă mică poate forma atîtea covalențe cîți din cei patru orbitali sînt disponibili, adică cîți electroni pot fi cuplați în stratul electronic exterior, explică de ce elementele de la litiu la fluor pot fi maximum tetracovalente.

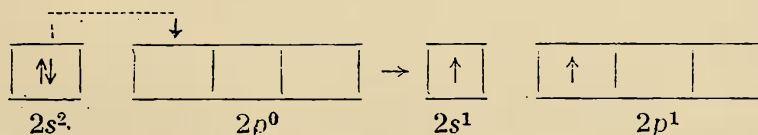
Orbitalii *s* și *p* participă în primul rînd la formarea legăturilor covalente. Sînt însă și cazuri în care la formarea covalențelor participă și orbitali *d*.

Hibridizarea. S-a arătat că pentru formarea covalențelor, atomul elementului respectiv trebuie să conțină în stratul electronic exterior electroni necuplați. În acest caz însă, elementele beriliu, bor sau carbon :

element	Be	B	C
configurație electronică	$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^2 2p^1$	$1s^2 2s^2 2p^2$
electroni necuplați	0	1	2

după numărul electronilor necuplați, ar trebui să se comporte în modul următor : beriliul să nu formeze covalențe, borul să fie monocovalent, iar carbonul bicovalent. În mod obișnuit, însă, beriliul este bicovalent, borul este tricovalent, iar carbonul tetracovalent.

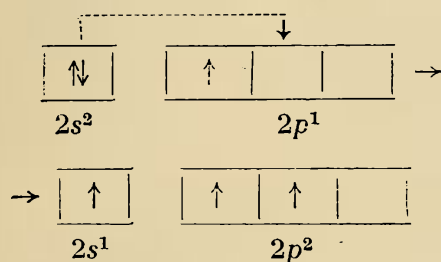
Pentru explicarea bicovalenței beriliului se admite că, în urma unei activări (excitări) produse printr-o acțiune exterioară, un electron $2s$ este promovat într-un orbital $2p$ (diferența de energie între stările $2s$ și $2p$ este mică fiind în același strat, $n = 2$) :



Configurația electronică a atomului de beriliu activat este deci $1s^2 2s^1 2p^1$. Datorită acestei *tranziii electronice* $2s \rightarrow 2p$, fiecare electron ocupă cîte un orbital, care devin echivalenți între ei ca formă și energie (cei doi orbitali formează între ei un unghi de 120°). Asemenea orbitali dispuși echivalent se numesc *orbitali hibridi*. În cazul atomului de beriliu, ei sînt hibridi *sp*, prin *sp* exprimîndu-se compoziția orbitalului hibrid în termeni de orbitali atomici. Se spune că atomul de beriliu are o „hibridizare *sp*” (fig. 61, a). La orbitalii hibridi densitatea norului electronic în lungul axei orbitalului

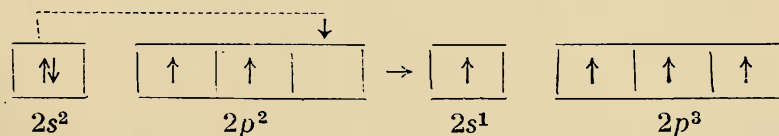
este mai mare decât într-un orbital p pur; de aceea, legătura formată prin întrepătrundere cu orbitalul unui alt atom este mai puternică.

În mod similar, tricovalența borului este explicată tot printr-o tranziție electronică $2s \rightarrow 2p$:



în urma căreia configurația electronică a atomului de bor activat este $1s^2 2s^1 2p^2$. Datorită redistribuirii densității electronilor rezultă trei orbitali hibridi, hibridizarea fiind de tipul sp^2 (fig. 61, b). În cazul hibridizării sp^2 , cei trei orbitali hibridi sînt coplanari și formează între ei un unghi de 120° . De aceea, de exemplu, BF_3 are o structură triunghiulară.

În atomul de carbon, prin activare, se produce de asemenea o tranziție electronică $2s \rightarrow 2p$:



Ca urmare rezultă patru orbitali hibridi, orientați în direcțiile vîrfurilor unui tetraedru regulat, în al cărui centru se găsește nucleul. Unghiul dintre doi orbitali hibridi este de $109^\circ 28'$. Hibridizarea este de tipul sp^3 (fig. 61, c). O asemenea hibridizare se întâlnește, de exemplu, la metan, CH_4 , unde atomul de carbon activat are configurația electronică $1s^2 2s^1 2p^3$. Cei patru orbitali hibridi sînt întrepătrunși cu cîte un orbital $1s$ al unui atom de hidrogen.

Există și alte tipuri de hibridizări. De exemplu, la atomul de fosfor, care are configurația stratului electronic exterior $3s^2 3p^3$, în urma unei ac-

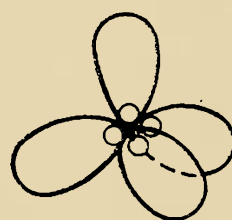
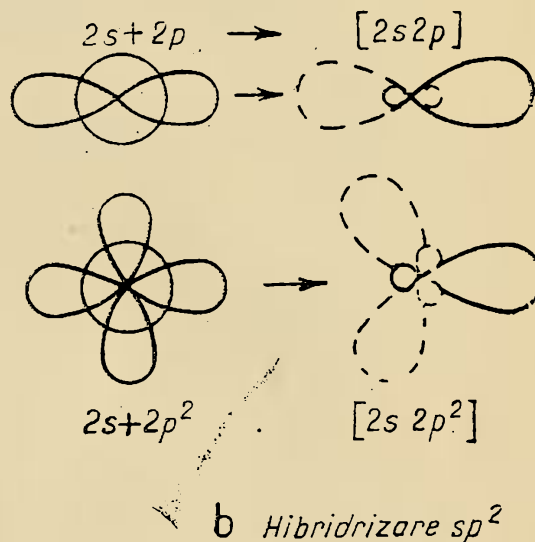
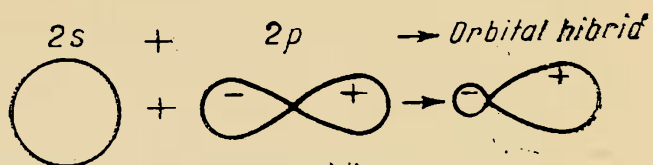
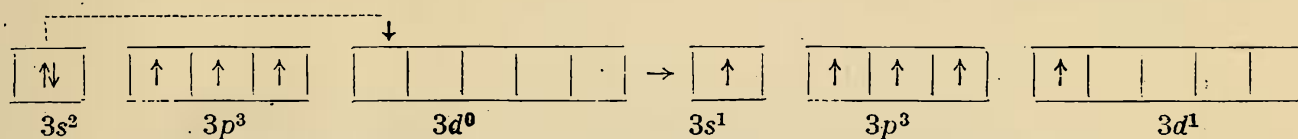


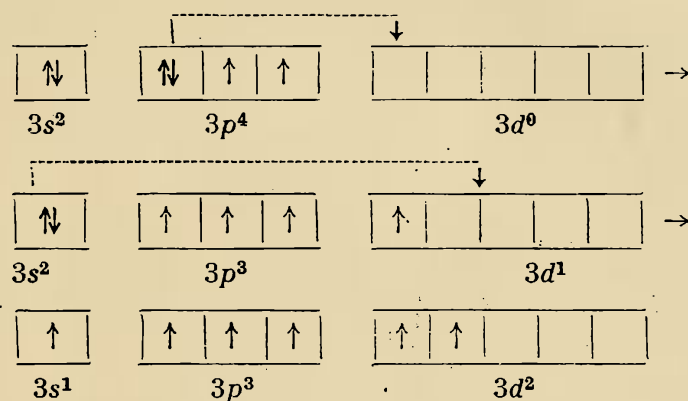
Fig. 61. Orbitali hibridizați.

tivări se produce o tranziție $s \rightarrow d$ (începînd cu $n = 3$, stratul electronic exterior are și orbitali d):



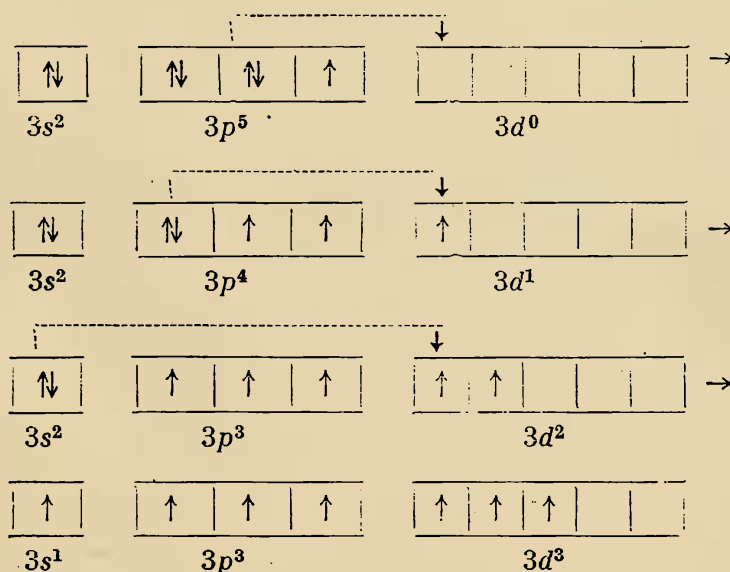
Formarea celor cinci orbitali hibridi explică de ce fosforul, pe lângă trivalent, mai poate fi pentavalent. Hibridizarea este în acest caz $s^1p^3d^1$. Cei cinci orbitali sînt dispuși după simetria unei bipiramide trigonale.

Atomul de sulf, care are configurația stratului electronic exterior $3s^23p^4$, în urma unei activări, respectiv a unor tranziții electronice $p \rightarrow d$ și apoi $s \rightarrow d$:



capătă configurația electronică $3s^13p^33d^2$. Formarea succesivă a orbitalilor hibridi explică tetravalența, respectiv hexavalența atomului de sulf. Hibridizarea este de tipul $s^1p^3d^2$. Cei șase orbitali sînt îndreptați spre vîrfurile unui octaedru.

Tot așa, prin activare, în urma unor tranziții electronice $p \rightarrow d$ și $s \rightarrow d$, atomul de clor, care are configurația electronică a stratului electronic exterior $3s^23p^5$, dobîndește în final configurația electronică $3s^13p^33d^3$:

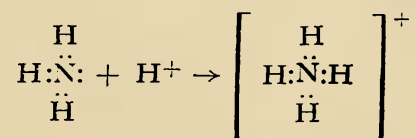


Formarea succesivă a acestor orbitali hibridi explică de ce clorul, pe lângă covalența unu, mai poate fi tri-, penta- și heptacovalent. Hibridizarea este de tipul $s^1p^3d^3$.

Energia consumată pentru activarea atomilor este compensată de energia degajată la formarea legăturilor covalente.

Legătura coordinativă. De multe ori, legătura între doi atomi se face prin intermediul unei perechi de electroni care însă provine de la un singur atom. De exemplu, azotul, element din grupa a V-a principală a sistemului periodic, are cinci electroni de valență, deci îi lipsesc trei electroni pentru a dobîndi structura electronică de octet a neonului. El poate realiza această legînd, de exemplu, trei atomi de hidrogen, cînd formează amoniacul. Cu perechea de electroni neparticipanți el mai poate însă adăuna alți atomi sau ioni, de exemplu ionul de hidrogen.

În modul acesta, atomul de azot rămîne înconjurat de opt electroni, iar fiecare atom de hidrogen își formează stratul K de doi electroni :



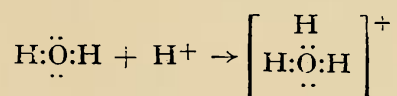
Atomul de azot se înconjoară deci cu patru atomi de hidrogen și formează ionul de amoniu, care este un ion complex. În acest ion complex, din cauza simetriei, toate legăturile devin identice și sarcina pozitivă a ionului de hidrogen (protonului) adăunat se repartizează uniform în întregul ion.

Legătura între atomul de azot și ionul de hidrogen este datorită, deci, unei perechi de electroni comuni, ca și în cazul unei legături covalente obișnuite, deosebindu-se numai prin proveniența sa : pe cînd la legătura covalentă obișnuită perechea de electroni este formată din doi electroni proveniți de la doi atomi diferiți, în ionul complex perechea de electroni provine de la un singur atom.

Legătura covalentă care se formează cu o pereche de electroni provenită de la un singur atom se numește legătură coordinativă.

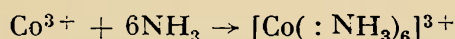
Atomul sau ionul care cedează perechea de electroni neparticipanți se numește *donor*, iar atomul sau ionul care acceptă această pereche de electroni se numește *acceptor*. Deci, în exemplul de mai sus, ionul de azot este donor, iar ionul de hidrogen este acceptor.

Donor de electroni poate fi și atomul de oxigen. Astfel, în molecula de apă, atomul de oxigen, avînd o pereche de electroni neparticipanți, poate lega un ion de hidrogen și formează un ion de *hidroniu* (sau *hidroxoniu*) :



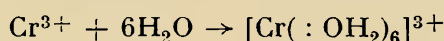
Acceptori de electroni pot fi, în afară de ionul de hidrogen, și alții atomi cu octet incomplet, cum sînt elementele din grupa a III-a principală.

a sistemului periodic, în special borul și aluminiul, cum și ionii multor metale de tranziție. Astfel, atomul de azot din molecula amoniacului poate provoca fixarea moleculei de amoniac la ionul Co^{3+} :



formînd un amoniacat. (Prin completarea învelișului electronic cu electronii proveniți de la amoniac, ionul de cobalt dobîndește configurația electronică a kriptonului.)

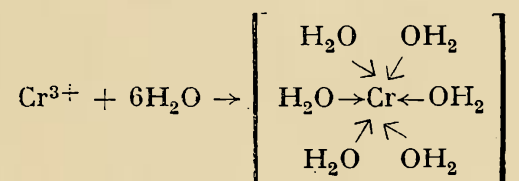
În mod similar, atomul de oxigen din molecula apei poate permite fixarea moleculei de apă la ionul Cr^{3+} :



formînd un hidrat.

Prin urmare, *legătura coordinativă poate lua naștere cînd donorul are o pereche de electroni neparticipanți și acceptorul îi lipsesc doi electroni pentru completarea stratului de electroni.*

Cînd se consideră util să se arate că cei doi electroni sînt furnizați de același atom se folosește o săgeată cu direcția de la donor la acceptor. De exemplu :



Legături coordinative se întîlnesc în special în combinațiile complexe. Ele sînt foarte rigide ; de aceea, prin dizolvarea substanțelor respective în apă, ionii legați coordinativ rămîn în general ca ioni complecși (v. „Combinații complexe“).

Numărul perechilor de electroni care pot forma legături în jurul unui atom central reprezintă *numărul de coordinație* (sau *valența coordinativă*) al atomului respectiv.

Legături multiple. Cînd doi atomi pun în comun mai multe dublete electronice rezultă *legături multiple*. Astfel se cunosc legătura dublă $\text{C}=\text{C}$, sau legătura triplă $\text{C}\equiv\text{C}$ sau $\text{N}\equiv\text{N}$. Exemple sînt numeroase.

Legăturile multiple nu sînt însă formate prin asocierea mai multor legături simple. Legăturile componente ale legăturilor multiple nu sînt toate de aceeași natură. Una din ele este identică cu obișnuitele legături simple ; ea este așa numita *legătură σ* , spre deosebire de celelalte legături, care se numesc *legături π* .

După teoria mecanică-cuantică, legătura σ este realizată fie din doi electroni s , cîte unul de la fiecare atom component (de exemplu legătura $\text{H}-\text{H}$), fie din un electron s al unui atom și un electron p al altui atom (de exemplu legăturile $\text{H}-\text{C}$), fie chiar din doi electroni p a doi atomi diferiți care se întrepătrund în direcția densității maxime de electroni (de exemplu legătura $\text{Cl}-\text{Cl}$). Astfel, cînd atomul de carbon este combinat cu patru atomi de hidrogen, în metan, CH_4 , fiecare din legăturile $\text{C}-\text{H}$, adică fie-

care legătură formată prin întrepătrunderea unuia din cei patru orbitali hibridi sp^3 , cu orbitalul $1s$ al unui atom de hidrogen, este o legătură σ .

Legăturile care alcătuiesc legăturile multiple au energii neegale. Aceasta se observă din energia medie de legătură; de exemplu, pentru $C-C$ 58,6 kcal/mol, pentru $C=C$ 100 kcal/mol și pentru $C\equiv C$ 123 kcal/mol. Deci, electronii din legătura σ (electronii σ) sînt legați mai puternic; electronii din legătura π (electronii π) fiind legați mai slab, adică fiind mai mobili, iau parte mai ușor la reacții decît electronii σ .

Legătura π se formează din doi electroni p . De exemplu, în cazul etilenei, C_2H_4 , cei doi atomi de carbon sînt legați printr-o legătură dublă, formată dintr-o legătură σ și o legătură π .

Atomii de carbon din molecula etilenei prezintă o hibridizare sp^2 , adică orbitalul $2s$ și doi orbitali $2p$ (p_x și p_y) sînt cuprinși în hibridizare. Aceasta condiționează o stare de valență a atomului de carbon cu dispoziție trigonală a orbitalilor hibridi, într-un plan; prin întrepătrunderea a cîte doi orbitali hibridi rezultă o legătură σ între cei doi atomi de carbon, iar restul de patru orbitali hibridi formează, prin întrepătrundere cu cîte un orbital s a cîte unui atom de hidrogen, tot legături σ (fig. 62, a). Cei doi orbitali p (p_z) care nu au luat parte la hibridizare se pot întrepătrunde și ei, deși în măsură mai redusă, formînd un orbital de legătură, o legătură π (fig. 62, b). Densitatea de electroni a legăturii π este maximă într-un plan perpendicular pe planul legăturilor σ (fig. 62, c).

În mod similar se formează și legătura triplă. De exemplu, în molecula de azot $N\equiv N$, cei doi atomi de azot sînt legați printr-o legătură σ și două legături π ai căror nori electronici sînt situați în două plane perpendiculare (fig. 63, a). Fiecare din atomii de azot sînt implicați într-o hibridizare sp . Prin urmare, numai un orbital p (și anume p_x) este hibridizat cu un orbital s , ceea ce duce la o așezare liniară a celor doi orbitali hibridizați sp (fig. 63, b). În fiecare din atomii de azot mai există însă doi orbitali p (p_y și p_z); aceștia se întrepătrund în două plane perpendiculare între ele și perpendiculare pe planul legăturilor σ . În modul acesta rezultă două legături π (fig. 63, c).

Energia de legătură. Valorile energiei de legătură în molecule biatomice sînt date de energiile de rupere a moleculelor în atomii componenți. Aceste valori se determină prin metode termochimice sau spectroscopice și se exprimă în kcal/mol.

În cazul moleculelor poliatomice, energiile de legătură reprezintă energia medie necesară pentru ruperea legăturilor. De exemplu, 110,6 kcal/mol este energia care trebuie cheltuită pentru a rupe legătura $O-H$ (v. tabela 14) și care, prescurtat, poartă numele de energia legăturii $O-H$. Această valoare poate fi dedusă din valoarea energiei necesare pentru a rupe în atomi molecula de apă, $H-O-H$, (221,2 kcal/mol) și admițînd că cele două legături $O-H$ sînt egale între ele: $221,2 : 2 = 110,6$ kcal.

Valoarea energiei de legătură între doi atomi A și B este aproape constantă și independentă de natura moleculei în care figurează cei doi atomi.

Cunoașterea energiei de legătură permite o clasificare a diferitelor legături interatomice din punctul de vedere al stabilității lor. Fiind sensibil constante, ele sînt și aditive, astfel încît din cunoașterea energiilor de legătură componente se poate prevedea căldura de formare a moleculei respective.

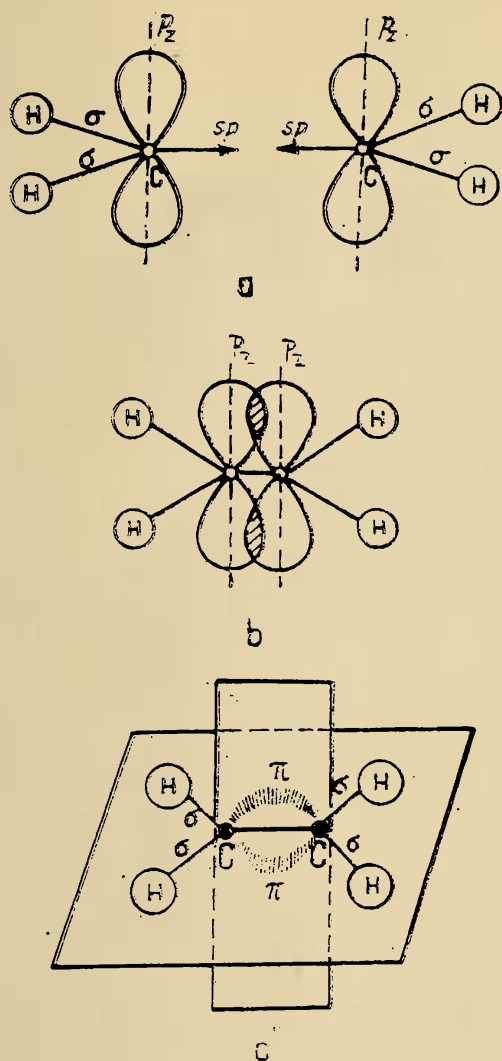


Fig. 62. Reprezentarea legăturilor σ și π în molecula de etilenă:

a și b – formarea legăturii π prin întrepătrunderea orbitalilor p_z ; c – planul orbitalului molecular al legăturii π .

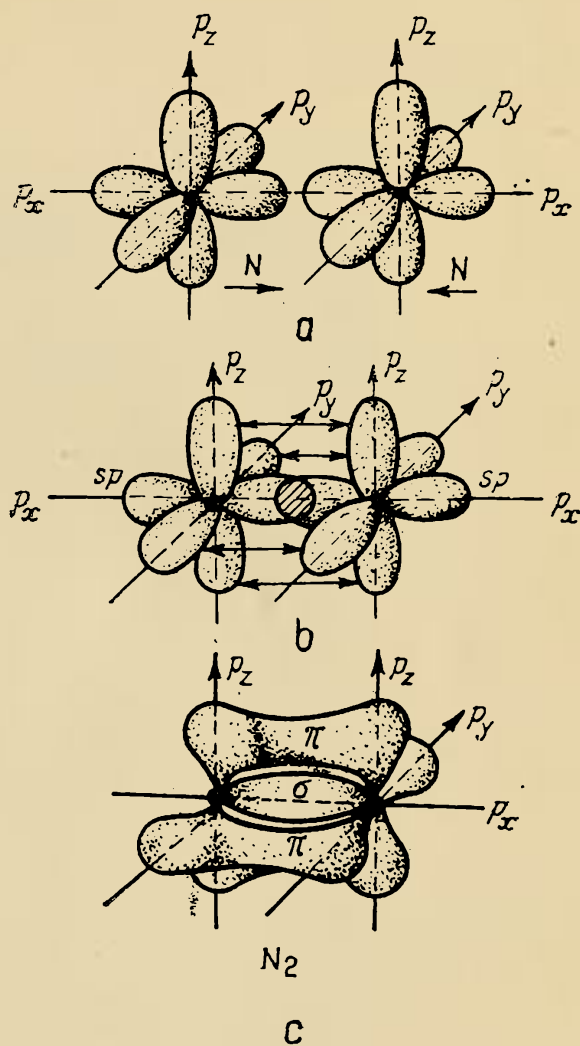


Fig. 63. Reprezentarea legăturilor σ și π în molecula de azot:

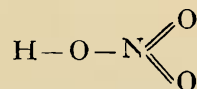
a – doi atomi de azot; b – întrepătrunderea orbitalilor; c – cele două plane perpendiculare între ele ale legăturilor π .

Tabela 14

Energiile unor legături simple
(în kcal/mol)

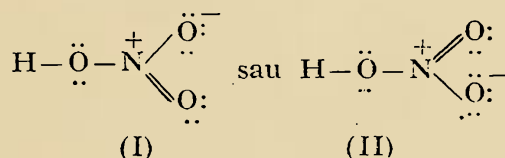
Legătura	Energia de legătură	Legătura	Energia de legătură
H—H	104,2	C—H	98,8
C—C	83,1	Si—H	70,4
Si—Si	42,2	N—H	93,4
N—N	38,4	O—H	110,6
O—O	33,2	H—Cl	103,2
S—S	50,9	C—S	62,0
Cl—Cl	58,0	Si—O	88,2

Electroni delocalizați. Căutînd a exprima cu ajutorul structurii electronice a atomilor formulele clasice ale unor substanțe, se constată în multe cazuri nepotriviri. De exemplu, în cazul acidului azotic :



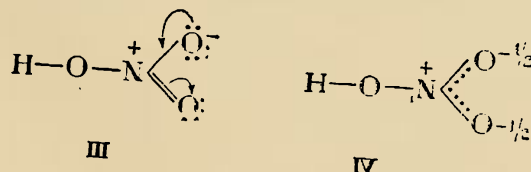
dacă s-ar încerca să se înlocuiască liniuțele de valență cu perechi de electroni, pentru a reprezenta structura electronică a acidului azotic, atomul de azot ar avea 10 electroni. Aceasta ar contrazice regula octetului, care este riguros valabilă pentru elementele din perioada a doua.

Pentru a respecta regula octetului s-a propus să se considere că unul din atomii de oxigen este legat de atomul de azot cu o dublă covalență adevărată, — prin patru electroni, — iar celălalt atom de oxigen numai prin o valență coordinativă, azotul fiind donorul perechii de electroni [structura (I), respectiv (II)]. Ca urmare, azotul rămîne încărcat parțial pozitiv, iar unul din atomii de oxigen (care devine acceptor), parțial negativ



Distanța între doi atomi legați dublu este însă mai mică decît distanța între aceiași atomi legați simplu. Deoarece în cazul acidului azotic, măsurătorile efectuate au arătat că ambele legături N—O sînt egale între ele (1,22 Å), înseamnă că aceste legături trebuie să fie identice.

În adevăr, dacă formulările de mai sus ar fi cele juste, ar însemna că în molecula substanței s-ar forma două centre de sarcini: unul la atomul de azot, celălalt la un atom de oxigen. Aceasta ar avea drept urmare un moment electric puternic. Faptul că molecula acidului azotic are un moment electric mult mai mic decît valoarea rezultată din produsul dintre sarcina electrică și distanța interatomică N—O, dovedește că în realitate perechea de electroni care formează polul negativ nu este concentrată la unul din atomii de oxigen, ci este deplasată spre atomul de azot. Pe de altă parte, una din perechile de electroni ale dublei legături N=O (electronii π) este și ea deplasată spre celălalt atom de oxigen (III) :

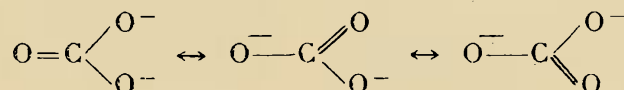


Ca urmare a acestei deplasări, sarcina electrică a unui atom de oxigen este slăbită, iar celălalt atom de oxigen capătă o sarcină parțial negativă ; în modul acesta ambele legături N—O devin identice (IV).

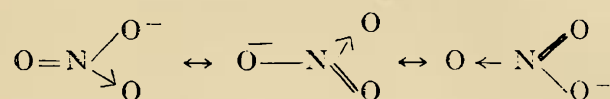
Prin urmare, cînd pentru o substanță se pot scrie mai multe formule de structură, nici una dintre aceste structuri nu reprezintă repartitia electronică reală în moleculă; aceasta este intermediară între repartițiile reprezentate prin formulele de structură. Se vorbește, în acest caz, de o *delocalizare a electronilor*. Fenomenul se numește *rezonanță* sau *conjugare*.

Formulele de structură folosite, cum sînt (I) și (II) pentru HNO_3 , arată numai *structurile limită*; ele reprezintă *stări ipotetice*, la care electronii sînt considerați deplasați într-un sens anumit și nu stări reale ale moleculei.

Rezonanța poate fi întîlnită atît la compușii anorganici, cît și la cei organici. Astfel, echivalența atomilor de oxigen în ionul carbonat :



sau în ionul azotat :



pentru care configurațiile de triunghi echilateral au fost stabilite prin cristalografie de raze X, a fost descrisă în lumina rezonanței, care șterge diferențele între legături simple, duble și coordinative.

În fiecare caz, *energia de formare a moleculei este mai mare decît valoarea calculată*, adică molecula este mai stabilă decît ar corespunde structurii legăturilor de valență. *Diferența între căldura de formare observată și cea calculată*, ținînd seama de structura legăturilor de valență, respectiv de energiile de legătură într-o moleculă, *este o valoare empirică a energiei de rezonanță (energiei de conjugare) a moleculei în raport cu structura legăturilor de valență considerate*.

NOȚIUNI DE TERMODINAMICĂ CHIMICĂ

GENERALITĂȚI

Obiectul termodinamicii chimice. Energia unui corp, adică capacitatea lui de a efectua un lucru, poate lua diferite aspecte : energia cinetică a unui corp în mișcare, energia potențială datorită poziției corpului, energia calorică, energia chimică, energia electrică etc. Transformările chimice și fizice sînt totdeauna însoțite de transformări de energie. Studiul transformărilor de energie constituie obiectul *termodinamicii*.

Energia atomilor și moleculelor, care alcătuiesc substanțele, este formată din energia cinetică de translație a moleculelor în mișcare, de energiile de vibrație și de rotație a atomilor în interiorul moleculelor, de energia potențială internă determinată de așezarea nucleelor și a electronilor, cum și de alte forme de energie legate de structura materiei. Ceea ce interesează din punct de vedere termodinamic nu este însă atît valoarea energiei, cît variațiile de energie care însoțesc un proces. *Termodinamica chimică*, care este un capitol al termodinamicii, *studiază condițiile de stabilitate a sistemelor chimice* ¹⁾ și *legile după care acestea se transformă pentru a atinge starea de stabilitate maximă, adică starea de echilibru chimic*.

Termodinamica pornește de la postulate sau principii bazate pe o îndelungată experiență.

Principiul întîi al termodinamicii. Cu toate că legea conservării energiei a fost stabilită în diferite forme, ea arată, în esență, că, *deși energia poate fi transformată din o formă în alta, ea nu poate fi nici creată, nici distrusă sau că atunci cînd se produce o cantitate a unei specii de energie, trebuie să dispară o cantitate exact echivalentă a unei alte specii de energie*.

Energia are ca dimensiuni (masa) · (lungime)² / (timp)², adică ML^2T^{-2} . Unitatea de energie este *ergul*, lucrul mecanic produs de forța de o dină care își deplasează punctul de aplicație cu

¹⁾ Termenul de *sistem* este folosit în termodinamică pentru a indica o anumită porțiune de materie conținînd o cantitate definită de una sau mai multe substanțe date, în condițiile date.

1 cm în direcția forței. Deoarece ergul este prea mic, se folosește ca unitate de energie joule-ul ($1 \text{ J} = 10^7 \text{ erg}$). În tehnică se folosește ca unitate de lucru mecanic kilogram-forță · metru ($1 \text{ kgf} \cdot \text{m} = 9,807 \text{ J}$).

I. P. Joule a stabilit pe cale experimentală (1848–1873) că dacă o cantitate definită de energie, mai ales de energie mecanică (sau electrică), se transformă în căldură, atunci se produce totdeauna un număr definit de calorii. Această relație între căldură și lucrul mecanic sau altă formă de energie este cunoscută ca *echivalentul mecanic al căldurii*. Astfel, 1 cal este echivalentă cu $4,1855 \cdot 10^7 \text{ erg}$, respectiv cu 4,1855 J, respectiv cu 0,42679 kgf·m, respectiv cu $1,16264 \cdot 10^{-6} \text{ kWh}$.

Echivalența între lucrul mecanic (sau electric) și căldură este o consecință a legii conservării energiei.

Valabilitatea universală a legii conservării energiei stă la baza *principiului întâi al termodinamicii*, care arată că *energia totală a unui sistem izolat rămâne constantă atât timp cât în sistem nu se produc schimbări*.

Prin urmare, nu există un proces fizic sau chimic la care se poate crea sau distruge energie. Diferitele categorii de energii pot fi doar transformate (de exemplu, la electroliză, energia electrică este transformată în energie chimică).

În legătură cu echivalența masei și energiei, exprimate prin relația lui Einstein, $E = mc^2$, care arată că masa poate fi convertită în energie și invers, suma masei și energiei echivalente rămânând constantă, trebuie să se atragă atenția că în problemele tratate de termodinamică, conversia masei în energie nu este măsurabilă, astfel încât forma simplă a legii conservării energiei rămâne adecuată.

Variații în energia totală a unui sistem. Un sistem chimic conține o cantitate anumită de energie, care depinde de masa, natura chimică și condițiile fizice (temperatură, volum etc.) ale sistemului; ea este constantă atât timp cât sistemul nu se modifică. Această energie totală conținută în sistem se numește *energie internă* (sau *energie intrinsecă*); ea se notează cu E . Energia internă este compusă din energia cinetică a moleculelor, atomilor și electronilor, din energia potențială, din energia câmpurilor electrice și magnetice etc. Valoarea absolută a energiei interne a unui sistem nu este cunoscută; ceea ce se poate determina este *variația* energiei totale când sistemul respectiv suferă o modificare și trece într-un alt sistem cu energie totală diferită. Dacă se notează energia internă a sistemului pentru starea A cu E_A și pentru starea B cu E_B , atunci variația energiei interne, ΔE , când sistemul trece din starea A în starea B , este:

$$\Delta E = E_B - E_A. \quad (1)$$

Deoarece, însă, conform principiului întâi al termodinamicii, energia totală rămâne aceeași dacă un sistem trece dintr-o stare în alta, trebuie ca variația energiei interne, ΔE , a sistemului să fie echivalentă cu diferența dintre energia q absorbită din mediu, sub formă de căldură, și energia W pierdută sub formă de lucru mecanic:

$$\Delta E = q - W, \quad (2)$$

relație, care poate fi exprimată sub formă diferențială:

$$dE = dq - dW \quad (3)$$

Aceasta este expresia matematică a principiului întâi al termodinamicii, care arată că: *variația energiei interne este egală cu suma energiilor date sau luate sistemului sub formă de lucru mecanic sau căldură.*

Principiul întâi al termodinamicii este o exprimare cantitativă a modificării energiei interne; el nu indică nimic asupra drumului parcurs pentru ca sistemul să ajungă din starea A în starea B .

Variații de energie. Variațiile de energie pot însoți modificări de stări fizice, cum sînt schimbările de volum sau schimbările de presiune.

Dacă se consideră cazul cînd în decursul unei transformări are loc o variație de volum, ΔV , și presiunea se menține constantă, înseamnă că lucrul mecanic efectuat este egal cu $p \Delta V$; deoarece variația de volum este o cantitate definită, înseamnă că și W va fi definit. Prin urmare, relația (2) scrisă în forma:

$$q = \Delta E + W \quad (3)$$

devine:

$$q_p = \Delta E + p \Delta V \quad (4)$$

(indicele p arată căldura absorbită la presiune constantă).

Deoarece ΔE și $p \Delta V$ sînt determinate numai de starea inițială și finală a sistemului, rezultă că și *căldura absorbită la presiune constantă este independentă de drumul parcurs de sistem.*

Dacă se consideră cazul în care în decursul unei transformări are loc o variație de presiune și volumul se menține constant ($\Delta V = 0$), înseamnă că nu s-a efectuat lucru mecanic, adică W este zero. În acest caz, relația (3) devine:

$$q_V = \Delta E = E_B - E_A \quad (5)$$

Aceasta înseamnă că la un proces care decurge la volum constant, căldura absorbită este egală cu creșterea energiei sistemului. Cum aceasta depinde numai de starea inițială și finală a sistemului, înseamnă că și *căldura absorbită la volum constant este independentă de drumul parcurs de sistem.*

Conținutul caloric. Dacă se fac înlocuirile: $\Delta E = E_B - E_A$ și $\Delta V = V_B - V_A$, relația (4) devine:

$$\begin{aligned} q_p &= (E_B - E_A) + p(V_B - V_A) \\ &= (E_B + pV_B) - (E_A + pV_A). \end{aligned} \quad (6)$$

Deoarece p și V sînt proprietăți ale stării sistemului, înseamnă că și cantitatea $(E + pV)$ este dependentă numai de starea sistemului. Această cantitate $(E + pV)$ este denumită *entalpia* sau *conținutul caloric* al sistemului; ea se notează cu H .

Ca atare, relația (6) se mai poate scrie sub forma:

$$q_p = H_B - H_A = \Delta H \quad (7)$$

ceea ce înseamnă că *creșterea entalpiei unui sistem, ΔH , la presiune constantă este egală cu căldura absorbită.*

Capacitatea calorică. Prin capacitatea calorică a unui sistem se definește cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura lui cu un grad. Dacă sistemul este alcătuit dintr-o singură substanță (sau o soluție) și cântărește 1 g, capacitatea calorică se numește *capacitate calorică specifică* sau *căldură specifică*. Ea se măsoară în kcal/g·grd. În mod similar, pentru un mol de substanță pură capacitatea calorică este *capacitate calorică molară* sau *căldura molară* a substanței respective. Ea se măsoară în kcal/mol·grd. Deoarece capacitatea calorică variază cu temperatura, ea se definește în formă :

$$C = \frac{dq}{dT} \quad (7)$$

unde dq reprezintă cantitatea de căldură absorbită de sistem când temperatura acestuia crește cu dT grade.

Ținând seamă de condițiile în care se poate găsi sistemul, respectiv de volumul constant sau de presiunea constantă, capacitatea calorică se notează :

$$C_v = \frac{dq_v}{dT} \quad \text{respectiv} \quad C_p = \frac{dq_p}{dT} \quad (8)$$

TERMOCHIMIE

Căldura de reacție. Orice reacție chimică este legată de o variație a energiei interne a substanțelor participante. Deoarece diferitele substanțe conțin diferite cantități de energie, energia totală a produselor unei reacții chimice poate fi diferită de energia totală a reactanților, astfel încât procesul poate fi însoțit de o absorbție sau o eliberare de energie sub formă de căldură. *Dacă în reacție are loc eliberare de căldură, procesul se consideră exoterm, iar în cazul când are loc o absorbție de căldură, el se consideră endoterm.* Se înțelege că în cazul reacțiilor exoterme, produsele de reacție sînt mai sărace în energie decît reactanții, pe cînd la reacțiile endoterme, ele sînt mai bogate în energie.

Partea de chimie fizică care se ocupă cu schimbările de căldură care însoțesc reacțiile chimice se numește termochimie.

Variația de căldură (efectul termic) care se produce într-o reacție chimică se numește căldură de reacție ; ea are o valoare constantă pentru reacția respectivă, dacă condițiile în care are loc reacția (presiunea, temperatura, starea fizică, starea cristalină etc. a substanțelor) rămîn aceleași. Ea se exprimă în kcal/mol. Prin urmare, pentru a reflecta în întregime fenomenul unei reacții chimice se indică, o dată cu ecuațiile reacțiilor chimice, efectele termice respective. În acest caz, ecuațiile reacțiilor chimice se numesc ecuații termochimice.

Dacă o reacție chimică este însoțită de o variație de volum, cum este cazul reacțiilor la care participă gaze (de exemplu acțiunea acidului clor-

hidric asupra zincului, cînd se dezvoltă hidrogen), variația căldurii de reacție depinde dacă reacția se efectuează la presiune constantă sau la volum constant.

Deoarece majoritatea reacțiilor au loc de obicei la presiune constantă (presiunea atmosferică), se obișnuiește să se exprime variațiile de căldură ca q_p , *căldura absorbită la presiune constantă*. Cum q_p este însă egal cu ΔH (creșterea entalpiei în aceleași reacții) se consideră de multe ori această cantitate drept *căldură de reacție*.

Căldura de formare. Prin căldura de formare a unei substanțe se înțelege creșterea conținutului caloric al sistemului, ΔH , la formarea unui mol de substanță din elemente.

Pentru definirea exactă a căldurii de formare se obișnuiește să se considere elementele în așa-numitele *stări standard*, adică în forme stabile la temperatura de 25°C (298°K) și presiunea de 1 At.¹⁾. S-a adoptat convenția că entalpiile tuturor elementelor în stările lor standard să fie considerate zero. Ca urmare, *entalpia unui compus este egală cu căldura lui de formare*. De exemplu, căldura de formare a bioxidului de carbon, CO₂, din carbon (grafit, care este starea standard a carbonului) și oxigen este $\Delta H_{298}^\circ = -94,05$ kcal; căldura de formare a bioxidului de sulf, SO₂, din sulf (modificarea rombică) și oxigen este $\Delta H_{298}^\circ = -70,96$ kcal; căldura de formare a acidului iodhidric HI este: $\Delta H_{298}^\circ = +62$ kcal; căldura de formare a monoxidului de azot, NO este $\Delta H_{298}^\circ = 21,6$ kcal²⁾.

Deci, căldura de formare a unui compus este efectul termic al reacției de formare a unui mol de compus din elementele componente.

Căldura de formare depinde de natura substanțelor componente. De exemplu, căldura de formare a sulfurii de fier, FeS ($\Delta H_{298}^\circ = -23,1$ kcal), este aproximativ de trei ori mai mică decît căldura de formare a oxidului de fier, FeO ($\Delta H_{298}^\circ = -64,3$ kcal).

Ținînd seamă că entalpia unui element este zero și entalpia unui compus este egală cu căldura lui de formare, se poate calcula efectul termic al unei reacții.

Legile termochimiei. Calculul căldurilor de reacție sau de formare se bazează îndeosebi pe legea conservării energiei și deci pe primul principiu

1) Pentru indicarea că entalpia de reacție se referă la starea standard, ea se notează ΔH_{298}° . De multe ori această precizare se neglijează.

2) În termodinamică s-a convenit să se noteze căldurile de reacție în cazul reacțiilor exoterme, unde căldura formată este degajată, adică pierdută, cu semnul $-$, iar în cazul reacțiilor endoterme, unde căldura este absorbită, deci consumată, cu semnul $+$. În calcule tehnico-chimice, aceste efecte se notează cu semnele schimbate, adică cu semnul $+$, căldura degajată (la reacții exoterme) și cu semnul $-$, căldura absorbită (la reacții endoterme). De exemplu, formarea bioxidului de carbon se notează:

— în termodinamică : $C + O_2 = CO_2$; $\Delta H_{298}^\circ = -94,05$ kcal;

— în calcule tehnico-chimice : $C + O_2 = CO_2$; $\Delta H_{298}^\circ = +94,05$ kcal.

Tot așa prin semnul $+$ se arată că lucrul mecanic este efectuat de sistem și prin semnul $-$ că lucrul mecanic este aplicat sistemului.

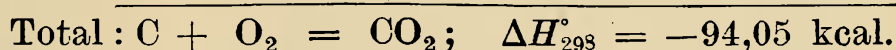
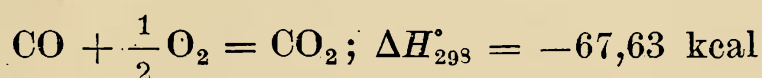
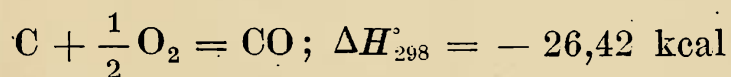
al termodinamicii. Pe același principiu se bazează și cele două legi fundamentale ale termochimiei.

După prima lege, enunțată pe baza observațiilor lui *A. L. Lavoisier* și *P. S. de Laplace* (1780): *cantitatea de căldură necesară pentru a descompune o combinație chimică în elementele ei componente este egală cu cantitatea de căldură dezvoltată când această combinație se formează din componentele ei*; cu alte cuvinte, căldura de descompunere a unui compus este numeric egală cu căldura lui de formare, dar cu semn opus. De exemplu, dacă pentru formarea unui mol de sulfură de carbon sînt necesare 27,55 kcal, la descompunerea unui mol de sulfură de carbon se degajă tot 27,55 kcal.

A doua lege a termochimiei, descoperită experimental de *G. H. Hess* (1840) arată că: *efectul termic al unei reacții chimice care se produce la presiune constantă sau la volum constant este același, indiferent dacă reacția se produce într-o singură etapă sau în mai multe*. Prin urmare, într-o reacție chimică efectul termic depinde numai de starea inițială și cea finală a sistemului și nu de etapele intermediare prin care trece sistemul ¹⁾. De exemplu, căldura de formare a bioxidului de carbon este $\Delta H_{298}^{\circ} = -94,05$ kcal, indiferent dacă oxidarea carbonului se face direct la bioxid de carbon:



sau dacă întîi se formează oxidul de carbon, care se oxidează apoi în bioxid de carbon:



Reacția de ardere a carbonului este arătată, schematic, în fig. 64.

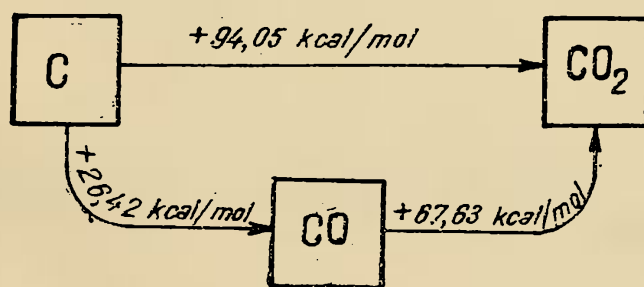
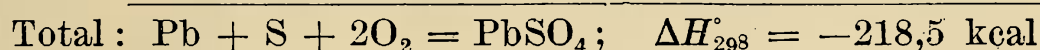
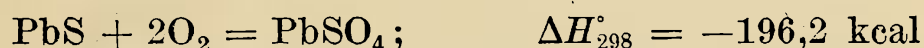
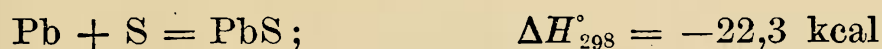


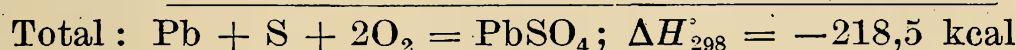
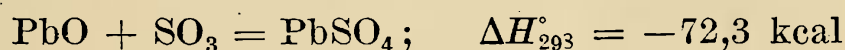
Fig. 64. Schemă reprezentînd aplicarea legii lui Hess la reacția de ardere a carbonului.

¹⁾ Ca o consecință a legii lui Hess, cu ecuațiile termochimice se pot face toate operațiile ecuațiilor algebrice obișnuite: adunarea, scăderea, schimbarea semnelor înaintea tuturor termenilor, trecerea termenilor dintr-o parte a ecuației în alta, cu schimbarea de semn etc.

Tot așa, căldura de formare a sulfatului de plumb este $\Delta H_{298}^\circ = -218,5$ kcal, indiferent dacă sulfatul de plumb este obținut prin etapa intermediară de sulfură de plumb :



sau dacă este obținut prin etapa intermediară de oxid de plumb :



După *legea lui Hess*, numită și *legea aditivității căldurilor de reacție*, care este o consecință directă a legii conservării energiei : *suma efectelor termice ale unui șir de reacții chimice consecutive este egală cu suma efectelor termice ale oricărui alt șir de reacții avînd aceleași substanțe inițiale și finale*, sau mai simplu : *efectul termic total al unei reacții este constant, indiferent dacă reacția se produce direct sau în mai multe etape*.

Din *legea lui Hess* se pot deduce următoarele :

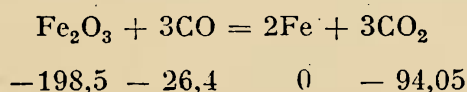
1. Căldura de formare a unei substanțe nu depinde de metoda de obținere a acesteia.

2. Căldura de reacție (la 25°C și 1 At), ΔH_{298}° , este egală cu suma algebrică a căldurilor de formare ale produselor de reacție, minus suma algebrică a căldurilor de formare ale substanțelor reactante. Astfel, dacă se notează cu ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 etc., căldurile de formare ale substanțelor reactante, și cu $\Delta H'_1$, $\Delta H'_2$, $\Delta H'_3$ etc., căldurile de formare ale produselor de reacție, atunci căldura de reacție ΔH este :

$$\Delta H = (\Delta H'_1 + \Delta H'_2 + \Delta H'_3) - (\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3)$$

Pe baza acestor concluzii se pot rezolva unele probleme de importanță practică, de exemplu calculul efectelor termice ale unor reacții, cunoscînd căldurile de formare ale substanțelor participante la reacție, sau se poate calcula căldura de formare a unui compus participant la o reacție, cunoscînd efectul termic al reacției respective și căldurile de formare ale celorlalte substanțe participante.

Exemplul 1. Să se determine efectul termic al reacției cunoscînd căldurile de formare ale substanțelor componente :

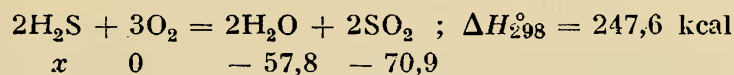


Rezolvare. Se aplică legea lui Hess :

$$\Delta H_{298}^0 = 3(-94,05) - (-198,5) - 3(-26,4) \text{ kcal} = -4,45 \text{ kcal}.$$

Deoarece se eliberează 4,45 kcal, reacția este exotermă.

Exemplul 2. Să se calculeze căldura de formare a hidrogenului sulfurat după reacția :

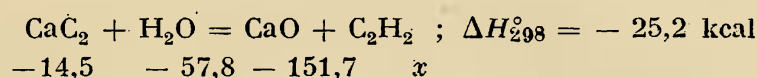


Rezolvare. Prin aplicarea legii lui Hess rezultă :

$$247,6 \text{ kcal} = 2(-57,8) + 2(-70,9) - 2x \text{ kcal}$$

Deci, căldura de formare a hidrogenului sulfurat este : $x = -4,8 \text{ kcal}$, ceea ce înseamnă că formarea hidrogenului sulfurat este un proces exoterm.

Exemplul 3. Să se calculeze căldura de formare a acetilenei, C_2H_2 , după reacția :



Rezolvare. Aplicând legea lui Hess, se obține :

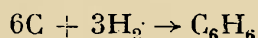
$$-25,2 \text{ kcal} = -151,7 + x + 14,5 + 57,8 \text{ kcal}$$

de unde, căldura de formare a acetilenei este : $x = 54,2 \text{ kcal}$, ceea ce înseamnă că formarea acetilenei este un proces endoterm.

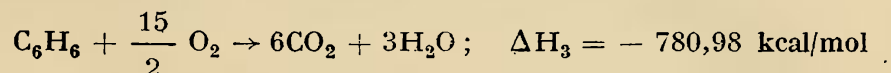
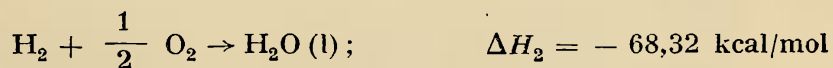
Căldura de ardere (combustie). Prin căldura de ardere (combustie) se înțelege variația entalpiei sistemului la arderea completă a unui mol de substanță. Astfel, în exemplul formării bioxidului de sulf, 70,96 kcal reprezintă căldura de ardere a sulfului la bioxid de sulf, după cum 94,05 kcal reprezintă căldura de ardere a carbonului la bioxid de carbon.

Cunoașterea căldurilor de ardere prezintă importanță în cazul compușilor organici, mai ales al hidrocarburilor, unde produsele de ardere sînt bioxidul de carbon și apa, deoarece din căldurile de ardere se pot calcula căldurile de formare ale unor asemenea compuși organici. Pentru aceasta se determină căldurile de ardere ale elementelor care alcătuiesc combinația respectivă și din suma lor se scade căldura de ardere a acestei combinații.

Exemplul 1. Să se calculeze căldura de formare a benzenului, C_6H_6 , din carbon și hidrogen :



Rezolvare. Se determină căldurile de ardere ale tuturor substanțelor participante :



Conform reacției, se înmulțește ΔH_1 cu 6, ΔH_2 cu 3 și din suma lor se scade ΔH_3 ; diferența reprezintă căldura de formare a benzenului :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{Bz}} &= (6\Delta H_1 + 3\Delta H_2) - \Delta H_3 \\ &= [6(-94,05) + 3(-68,32)] - (-780,98) \\ &= 11,72 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

Deci formarea benzenului este un proces endoterm.

Exemplul 2. Să se calculeze căldura de formare a sulfurii de carbon, CS_2 , după reacția de ardere :



Rezolvare. Se notează căldurile de ardere ale tuturor substanțelor participante :



Din suma căldurilor de ardere ale elementelor componente (C, S) se scade căldura de ardere a sulfurii de carbon :

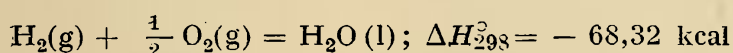
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{CS}_2} &= (\Delta H_1 + 2\Delta H_2) - \Delta H_3 \\ &= [-94,05 + 2(-70,92)] - (-263,44) \\ &= 27,55 \text{ kcal} \end{aligned}$$

Pentru determinarea căldurii de ardere se folosește în mod obișnuit *bomba calorimetrică*, în care substanța respectivă este arsă într-o atmosferă de oxigen sub presiune.

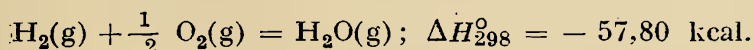
Bomba calorimetrică este formată dintr-un recipient din oțel special, închis etanș, în care se introduce o cantitate cîntărită din substanța respectivă și apoi oxigenul sub presiune. Bomba se introduce în interiorul unui alt recipient mai mare, umplut cu apă și bine izolat spre exterior (fig. 65). Se notează temperatura apei, apoi se aprinde, cu ajutorul unui curent electric, proba introdusă în bombă. Căldura degajată din reacție provoacă încălzirea întregului sistem. Se notează din nou temperatura apei.

Din diferența de temperatură se calculează cantitatea de căldură eliberată în timpul reacției.

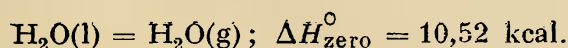
Călduri latente. Efectele termice într-o reacție depind de starea fizică a substanțelor, adică dacă acestea sînt în stare gazoasă, lichidă sau solidă. De exemplu, căldura necesară pentru formarea unui mol de apă lichidă (în condiții standard) este :



pe cînd căldura de formare a unui mol de apă vaporizată (tot în condiții standard) este de 57,70 kcal :



Diferența de 10,52 kcal a fost necesară pentru a vaporiza 1 mol apă :



În mod similar, trecerea unei substanțe din stare lichidă în stare solidă sau trecerea unei modificări alotropice în altă modificare alotropică sau trecerea unei substanțe din o stare cristalină în altă stare cristalină este însoțită de un efect termic.

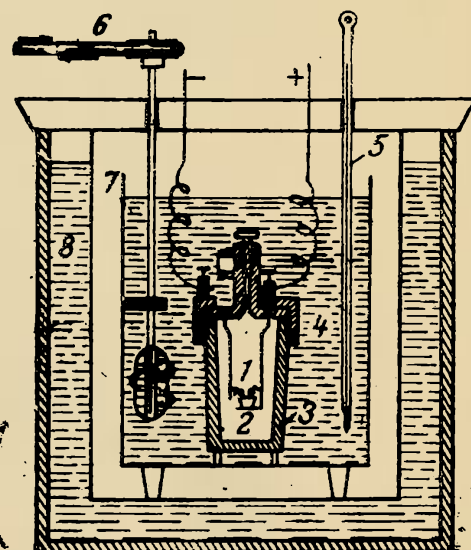


Fig. 65. Calorimetru :

1 — rezistență electrică; 2 — năcă cu substanță; 3 — bombă calorimetrică; 4 — recipient cu apă; 5 — termometru; 6 — agitator mecanic; 7 — manta de aer; 8 — recipient exterior.

Căldura necesară să producă o transformare de fază la presiune și temperatură constantă se numește căldură latentă. Raportată la unitatea de masă sau mol, se numește *căldură latentă specifică* și se exprimă în kcal/g sau kcal/mol.

Căldura latentă este egală cu diferența dintre entropiile substanței la cele două faze. În mod uzual, căldurile latente se consideră pozitive când trecerea se face de la o fază cu energie mai mică la o fază cu energie mai mare. Tipul de tranziție se indică prin fenomenul respectiv, de exemplu căldura latentă de vaporizare (sau, numai, căldura de vaporizare).

Căldura latentă de vaporizare. Deoarece moleculele unei substanțe în stare de vapori au, în general, o energie mai mare decât moleculele substanței în stare lichidă, în echilibru cu vapori, înseamnă că procesul de evaporare trebuie să fie însoțit de absorbție de energie (iar procesul invers, condensarea, de dezvoltare de energie). *Căldura absorbită când o cantitate definită de lichid este trecută în stare de vapori se numește căldură latentă de vaporizare.* De exemplu, căldura latentă (specifică) de vaporizare a apei este 10,52 kcal/mol.

Căldura latentă de sublimare. Un solid, similar unui lichid, are o presiune de vapori la orice temperatură (v. „Soluții”); această presiune de vapori a unui solid crește cu temperatura. Conversia directă a unui solid în vapori, fără intervenția stării lichide, se numește *sublimare*.

Trecerea din starea solidă în starea de vapori este însoțită de o absorbție de căldură, similar trecerii analoge din starea lichidă în starea de vapori. *Căldura absorbită când o cantitate definită de substanță în stare solidă trece direct în stare de vapori se numește căldură latentă de sublimare.*

Căldura latentă de topire. *Căldura absorbită când o cantitate definită de substanță în stare solidă trece în stare lichidă se numește căldură latentă de topire.* De exemplu, căldura latentă de topire a apei (gheții) este 1,437 kcal/mol.

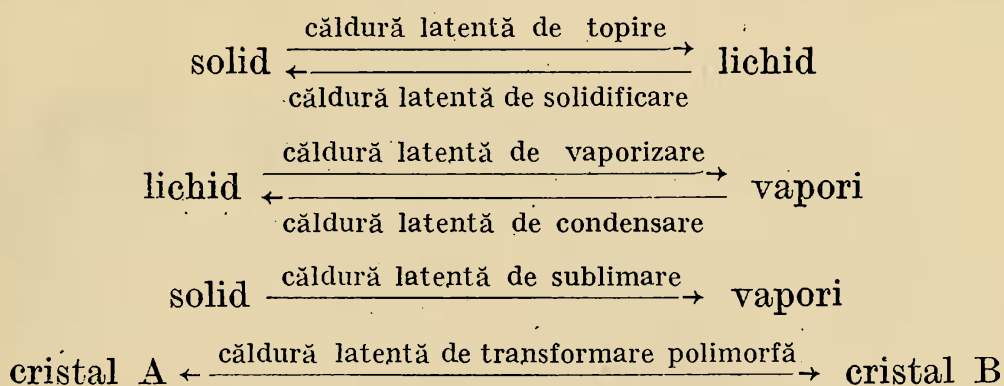
Căldura latentă de topire (l_t) este legată de căldurile latente de vaporizare (l_v) și de sublimare (l_{sb}). După primul principiu al termodinamicii :

$$l_{sb} = l_t + l_v$$

deoarece la trecerea directă a unei cantități date de solid în stare de vapori trebuie să fie absorbită aceeași cantitate de căldură, ca și la trecerea în două etape, întâi din stare solidă în stare lichidă și apoi din stare lichidă în stare de vapori, la aceeași temperatură și presiune.

Căldura latentă de transformare (tranzitie) polimorfă. În anumite condiții, substanțe polimorfe (v. „Starea solidă”) au un punct de tranziție, la care cele două modificări cristaline pot coexista în echilibru, în timp ce sub și peste această temperatură numai una sau alta din modificări este stabilă. De exemplu, sulful, care există în modificările rombică (α) și monoclinică (β), are temperatura de tranziție 95,6°C (la presiunea atmosferică).

Căldurile latente indică o schimbare a stării fizice, deci o modificare a legăturilor interatomice :

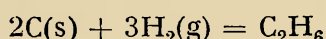


Transformările în sensuri contrarii sînt însoțite de aceleași efecte termice, dar cu semn opus. Astfel, căldura de solidificare este egală și de semn contrar cu căldura de topire (de exemplu, în cazul apei, $-1,437$ kcal/mol); căldura de condensare este egală și de semn contrar cu căldura de vaporizare (de exemplu, în cazul vaporilor de apă, $-10,52$ kcal/mol).

Căldurile de reacție și energiile de legătură. De multe ori, căldurile de reacție sînt evaluate după energiile de legătură. După cum s-a arătat (v. „Legături chimice”, energia de legătură este cantitatea medie de energie (pe mol) necesară să rupă o legătură dintr-o moleculă, formînd atomi sau radicali liberi. Considerînd că energia unei anumite legături este aceeași, independent de compusul în care se găsește, se poate calcula căldura de reacție, din diferența dintre suma tuturor energiilor de legătură din reactanți și suma tuturor energiilor de legătură din produsele de reacție.

Exemplu. Să se calculeze căldura de formare a etanului, C_2H_6 , din elemente, cunoscînd energiile de legătură : $\text{C}-\text{C}$ 80 kcal ; $\text{H}-\text{H}$ 103 kcal și $\text{C}-\text{H}$ 98 kcal, cum și căldura latentă de vaporizare a carbonului 170 kcal.

Rezolvare. Reacția de formare a etanului fiind :



se calculează energiile de legătură (și căldura de vaporizare) ale reactanților :

$$\begin{array}{rcl}
 2[\text{C(s)} \rightarrow \text{C(g)}] & . . . & 2 \cdot 170 = 340 \text{ kcal} \\
 3[\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}] & . . . & 3 \cdot 103 = 309 \text{ kcal} \\
 & & \hline
 & & 649 \text{ kcal}
 \end{array}$$

și ale produselor de reacție :

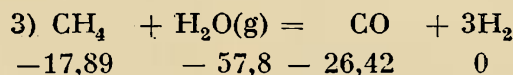
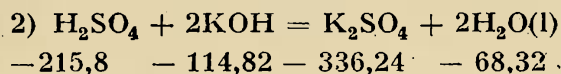
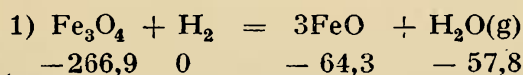
$$\begin{array}{rcl}
 1(\text{C}-\text{C}) & & 1 \cdot 80 = 80 \text{ kcal} \\
 6(\text{C}-\text{H}) & & 6 \cdot 98 = 588 \text{ kcal} \\
 & & \hline
 & & 668 \text{ kcal}
 \end{array}$$

Diferența $668 - 649 = 19$ kcal reprezintă valoarea calculată pentru căldura de formare a etanului.

La compuşii care au structuri în rezonanță, la calcularea căldurii de formare trebuie să se țină seamă și de energia de rezonanță a substanței respective.

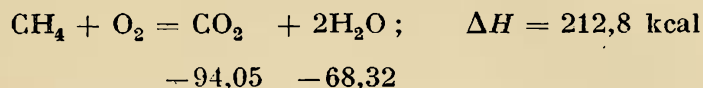
EXERCITII

1. Să se calculeze efectul termic, ΔH , al reacțiilor date mai jos, cunoscând căldurile de formare ale substanțelor participante :



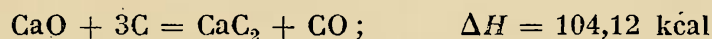
R : 1) $\Delta H = -16,2$ kcal ; 2) $\Delta H = 27,44$ kcal ; 3) $\Delta H = -49,27$ kcal.

2. Să se calculeze căldura de formare a metanului după reacția :



R : $\Delta H_{\text{CH}_4} = -17,89$ kcal.

3. Să se calculeze căldura de formare a carbidului, CaC_2 , după reacția :

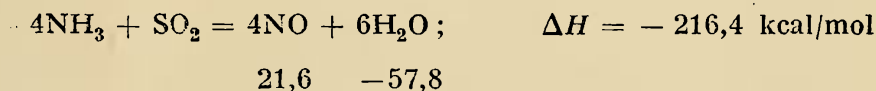


cunoscând căldurile de formare :

$$\Delta H_{\text{C}} = +2,22 \text{ kcal/mol (măgăl)} ; \Delta H_{\text{CaO}} = -151,7 \text{ kcal/mol} ; \Delta H_{\text{CO}} = -26,42 \text{ kcal/mol}$$

R : $\Delta H_{\text{CaC}_2} = -14,5$ kcal/mol.

4. Să se calculeze căldura de formare a amoniacului după reacția de oxidare :



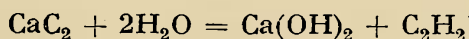
R : $\Delta H_{\text{NH}_3} = -11,00$ kcal/mol.

5. Să se calculeze căldura de ardere a etilenei, C_2H_4 , cunoscând căldurile de formare ale substanțelor participante la reacție :

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_4} = 12,5 \text{ kcal/mol} ; \Delta H_{\text{CO}_2} = -94,05 \text{ kcal/mol} ; \Delta H_{\text{H}_2\text{O (l)}} = -68,32 \text{ kcal/mol}.$$

R : $\Delta H_{\text{C}} = -337,23$ kcal/mol.

6. Să se calculeze cantitatea de căldură care se degajă la formarea a 1 m³ acetilenă din carbid (la 0°C și 760 mm Hg) după reacția :



cunoscând căldurile de formare :

$$\Delta H_{\text{CaC}_2} = -14,5 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} = -57,8 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{Ca(OH)}_2} = 236 \text{ kcal/mol}.$$

R : 1 124,3 kcal/m³.

7. Să se calculeze cantitatea de căldură care se degajă la arderea a 1 m³ metan.

R : 9 494 kcal/m³.

STAREA SOLIDĂ

Termenul de solid se folosește de obicei pentru stări ale materiei caracterizate prin tendința de a-și menține constante atît forma cît și volumul. Stabilitatea numai a formei sau numai a volumului nu caracterizează starea solidă. De exemplu, acțiunea unei forțe asupra unei bucăți de cauciuc îi modifică forma ; la îndepărtarea forței deformante, bucata de cauciuc revine la forma inițială. (Această proprietate este numită *elasticitate*.) Uneori, însă, modificarea formei se menține. (Această proprietate este numită *plasticitate*.) Sticla, ceara, rășina, deoarece au anumită formă și anumit volum, ar putea fi considerate solide. La încălzire, însă, aceste substanțe se moaie cu încetul, trecînd apoi continuu în stare lichidă. Neavînd un punct de topire constant, asemenea substanțe, numite *amorfe*, ocupă o poziție intermediară între solide și lichide. De aceea se obișnuiește să se atribuie noțiunea de *stare solidă* substanțelor de natură cristalină, *prin aceasta înțelegîndu-se starea caracterizată printr-o regularitate în distribuția atomilor sau moleculelor care alcătuiesc substanța*. Ca urmare, cristalul poate fi considerat elementul structural de bază al materiei în stare solidă. Desigur, și în starea amorfă există o oarecare regularitate, dar ea este numai parțială. Ca atare, nu se poate face o delimitare rigidă între o așezare perfectă ordonată, pe de o parte, și o așezare complet dezordonată, pe de altă parte ; între aceste două extreme există tranziții graduale.

Între substanțe amorfe și solide cristaline există însă deosebiri. Astfel, la creșterea temperaturii, pe cînd la substanțele amorfe trecerea din starea solidă în starea lichidă este continuă, trecerea din starea cristalină în starea lichidă are în cazul unui solid cristalin un punct de topire precis definit, la care se produce modificarea bruscă a solidului în lichid. În solidul amorf, proprietăți fizice ca : dilatarea termică, elasticitatea, solubilitatea, au aceleași valori în toate direcțiile. De exemplu o bilă de sticlă încălzită se dilată egal în toate direcțiile menținîndu-și forma sferică. Deci solidele amorfe sînt *izotrope*. În cristale însă (cu excepția celor din sistemul cubic), proprietățile fizice au valori diferite după direcții. Așa, de exemplu, o sferă de cristal

de stîncă încălzită nu are aceeași dilatare în toate direcțiile și ia forma unui elipsoid. Tot așa, ca urmare a unei diferențe foarte mari între valorile coeziunii în direcții diferite, unele substanțe cristaline, cînd sînt lovite se desfac după plane perpendiculare pe direcția de coeziune minimă (*clivaj*). Un exemplu de substanță care manifestă această proprietate este mica. Clivajul se datorește faptului că între particulele din același plan acționează forțe atomice, pe cînd între plane acționează forțe van der Waals, care sînt mult mai slabe. Asemenea substanțe sînt *anizotrope*.

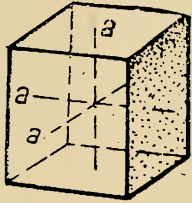
Forma cristalină. Studiul cristalelor prezintă două aspecte, și anume : examinarea formei externe și lămurirea structurii interne, acest din urmă aspect fiind mai important din punct de vedere chimic.

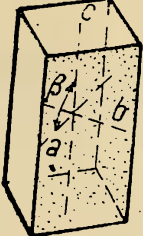
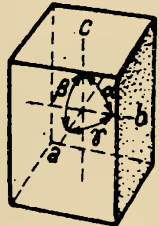
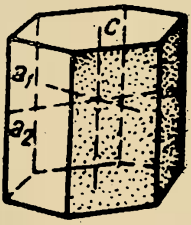
Cristalele sînt corpuri limitate prin suprafețe plane, distribuite în plane definite, care formează între ele unghiuri anumite.

Fiecare substanță solidă formează cristale cu o formă determinată, caracteristică substanței respective. Clasificarea cristalelor se face pe baza simetriei lor. Această simetrie depinde de anumite *elemente de simetrie* : centrul, planele și axele de simetrie.

Tabela 15

Sisteme de cristalizare

Sistemul		Caracteristici	Exemple
Cubic		Trei axe egale, perpendiculare între ele	C (diamant); Pb; Ag; Au; ZnS; FeS ₂ ; Cu ₂ O; NaCl
Tetragonal (pătratic)		Trei axe, dintre care două egale, toate perpendiculare între ele	Sn; SnO ₂ ; TiO ₂
Rombic (ortorombic)		Trei axe neegale, perpendiculare între ele	α -S; PbCO ₃ ; BaSO ₄ ; K ₂ SO ₄ ; KNO ₃ ; Mg ₂ SiO ₄

Sistemul		Caracteristici	Exemple
Monoclinic (clino-rombic)		Trei axe de mărimi diferite, din care una este perpendiculară față de celelalte două, înclinate oblic între ele	β -S; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Triclinic		Trei axe de mărimi neegale, care se întretaie sub unghiuri diferite	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Trigonal (romboedric)		Trei axe egale înclinate în mod egal, dar nu perpendiculare	As ; Sb ; Bi ; CaCO_3 (calcită); MgCO_3 ; NaNO_3 ; SiO_2 (cuarț)
Hexagonal		Trei axe egale, coplanare, la 60° între ele, și o a patra axă de mărime diferită, perpendiculară pe planul celor trei axe	C (grafit); Mg; Zn; Cd; H_2O (gheață); MgS

Centrul de simetrie reprezintă punctul care împarte în două părți egale toate liniile drepte care leagă între ele suprafețe exterioare opuse ale cristalului, duse prin acest punct în orice direcție. *Planul de simetrie* împarte cristalul în două jumătăți care se comportă între ele ca un obiect față de imaginea lui în oglindă. Prezența unei *axe de simetrie* face ca la o anumită rotație a cristalului în jurul ei să se obțină o poziție care să coincidă perfect cu cea anterioară.

Întreaga varietate de forme cristaline ale diferitelor substanțe poate fi redusă la 32 clase de simetrie, care la rândul lor pot fi cuprinse în șapte sisteme cristaline fundamentale (tabela 15).

Prin sistem cristalin se înțelege totalitatea formelor geometrice care pot fi derivate de la aceeași formă, numită formă primitivă, prin modificări de vîrfuri și de muchii.

În condiții obișnuite se obțin însă foarte rar cristale cu o formă regulată (numai în cazuri de cristalizări lente); de obicei, din cauza creșterii neuniforme în timpul cristalizării, formele exterioare ale cristalelor se abat de la formele geometrice clasice. Ceea ce rămân însă constante și caracteristice pentru un anumit tip cristalin, oricât de denaturată ar fi forma exterioară, sînt *unghiurile dintre fețele cristalului*. De aceea, măsurînd unghiurile dintre fețele unui cristal, se poate stabili sistemul cristalin și clasa din care face parte cristalul.

Structura internă a cristalelor. Forma regulată și simetria cristalelor este o consecință a structurii lor interne. Această structură internă este determinată de orînduirea, într-un mod regulat și uniform, a particulelor (atomi, ioni sau molecule) din care se compune cristalul. Particulele sînt înseși punctele de intersecție (nodurile) ale unei rețele spațiale. Prin urmare, cristalele au o *structură reticulară*. De exemplu, un cristal de clorură de sodiu prezintă o distribuție perfect regulată de ioni de sodiu alternată de

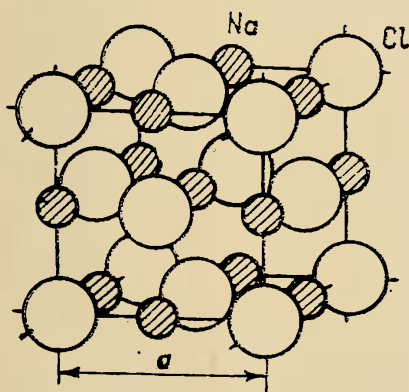


Fig. 66. Rețeaua ionică de NaCl.
($a = 5,628 \text{ \AA}$)

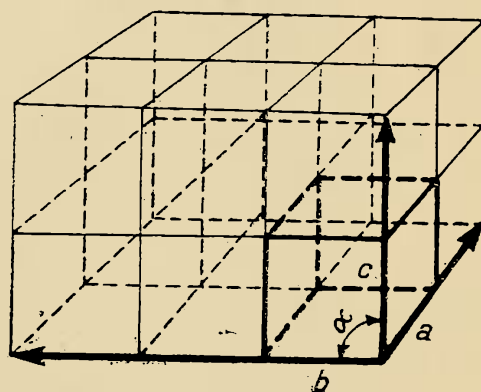


Fig. 67. Celulă elementară.

ioni de clor. Rețeaua spațială a clorurii de sodiu este formată prin întrepătrunderea rețelelor de ioni de sodiu și de ioni de clor (fig. 66). În această rețea, fiecare nod, reprezentat, de exemplu, de un ion de sodiu, este înconjurat la egală distanță de șase ioni de clor. În mod similar, fiecare ion de clor este înconjurat de șase ioni de sodiu. Distanța dintre centrul unui ion de sodiu și al unui ion de clor este egală cu jumătatea *constantei de rețea* ($a/2 = 2,814 \text{ \AA}$).

Fiecare substanță cristalină are o rețea spațială proprie, caracterizată prin poziția particulelor și prin distanțele dintre ele. Cea mai mică porțiune dintr-o rețea spațială care are toate caracteristicile structurii rețelei se numește *celulă elementară*.

Celula elementară are formă paralelipipedică; ea este caracterizată prin lungimea celor trei muchii ale paralelipipedului, prin unghiurile pe care acestea le formează între ele și prin natura și poziția particulelor componente (fig. 67). Cristalul rezultă prin așezarea una lângă alta, în cele trei direcții ale spațiului, a unui număr enorm de celule elementare.

Forma exterioară a cristalului este determinată de forma și dimensiunile celulei elementare.

Cunoștințele asupra structurii reticulare a cristalelor au fost verificate experimental prin cercetări cu ajutorul razelor X.

Faptul că lungimea de undă a razelor X, fiind de ordinul a 10^{-8} cm, ar putea fi comparată cu distanțele interatomice într-un cristal, i-a permis lui *M. von Laue* să folosească un cristal ca rețea de difracție pentru raze X.

Pentru determinarea rețelei spațiale a cristalelor există diferite metode experimentale. În una din acestea, *metoda cristalului rotit*, se folosește un fascicul de raze X (monocromatice, adică cu o singură lungime de undă),

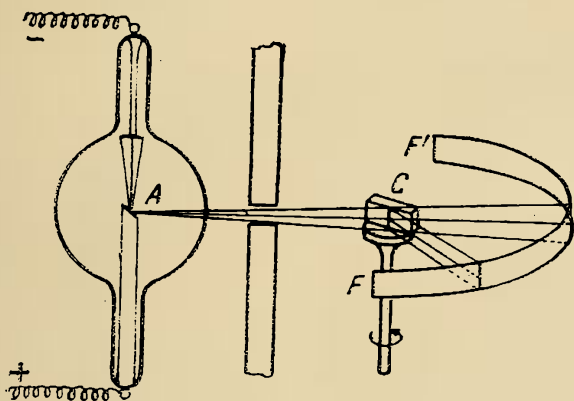


Fig. 68. Determinarea structurii cristalelor cu raze X :

A — anticatod ; *C* — cristal ; *FF'* — film.

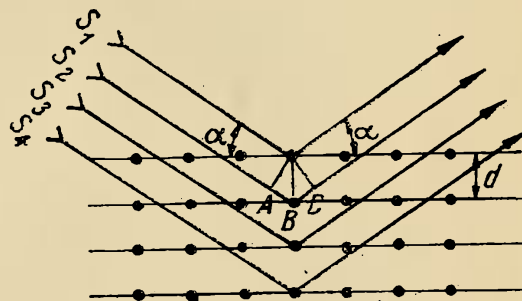


Fig. 69. Interferența razelor X pe plane reticulare.

emis de un anticatod dintr-un tub de raze X, trecut printr-o fantă și dirijat pe suprafața unui cristal care se rotește în jurul uneia din axele sale (fig. 68). Razele reflectate impresionează un film fotografic semicircular, pe care, în timpul rotirii cristalului, la anumite poziții, apar cu regularitate imagini sub formă de puncte.

Acest fenomen este cauzat de existența rețelelor spațiale în cristale; razele X, la trecerea lor prin rețeaua cristalină, întâlnesc plane reticulare formate de particulele componente (ioni, atomi, grupe de atomi) și sînt difuzate în același mod ca și razele luminoase.

Cînd razele X reflectate părăsesc suprafața cristalului, nu toate se mai află în aceeași fază, deoarece au străbătut distanțe diferite. Astfel, dacă două raze paralele, S_1 și S_2 , sînt reflectate de particulele cristalului din două plane diferite, între ele există o diferență de drum $AB + BC$ (fig. 69), adică de $2d \sin \alpha$ (în care d reprezintă distanța între cele două plane, iar α — unghiul dintre raza incidentă și planul reticular al cristalului). Cînd această diferență de drum este egală cu lungimea de undă λ sau un multiplu întreg, $n\lambda$, atunci cele două raze S_1 și S_2 interferează și se produce o imprimare puternică pe film fotografic. Relația :

$$2d \sin \alpha = n\lambda$$

este cunoscută ca *ecuația lui Bragg*.

Cînd cristalul continuă să se rotească, la o nouă poziție a lui îi corespunde din nou un unghi α la care ecuația lui Bragg este satisfăcută; se produce din nou interferență și filmul este impresionat în alt punct.

Prin urmare, cu ajutorul unui cristal este posibil să se obțină „un spectru” de raze X alcătuit dintr-un număr de reflexii puternice, separate prin regiuni de slabă intensitate.

Cunoscînd λ și α se pot determina distanțele d între diferitele plane paralele din rețeaua cristalului. De aici se deduce apoi forma și dimensiunile celulei elementare, respectiv tipul rețelei cristaline. Ecuația lui Bragg are importanță fundamentală în studiul cristalelor.

În alte metode, pentru detectarea radiațiilor X reflectate de cristal se folosesc spectrometre de ionizare, contoare Geiger-Müller sau aparate electronice de măsurare.

Forțele de coeziune în rețelele cristaline. Ionii, atomii și moleculele sînt legate între ele în rețele cristaline, prin forțe de coeziune. Se deosebesc cinci tipuri de interacțiuni care pot servi ca forțe de coeziune: forțe ionice, forțe atomice, legături metalice, forțe van der Waals și legături de hidrogen.

Forțe ionice. În cristalele a căror structură rezultă prin așezarea regulată a ionilor elementelor constitutive (*rețele ionice*), forțele de rețea sînt atracții electrostatice între acești ioni care îi mențin în pozițiile ocupate în rețeaua cristalină. Deoarece forțele ionice nu sînt dirijate, structura cristalină rezultată sub influența forțelor ionice este determinată de factori geometrici, cum este mărimea relativă a ionilor. Pentru deplasarea ionilor fiind necesară o energie mare, cristalele ionice sînt rigide și au puncte de topire înalte.

Un mare număr de compuși anorganici cristalizează în rețele ionice. Această categorie de cristale include unii compuși binari (săruri și oxizi), cum și compuși cu ioni radicali. Astfel, de exemplu, în sulfați sau carbonați există ioni $[\text{SO}_4]^{2-}$ sau $[\text{CO}_3]^{2-}$ ca unități în rețeaua cristalină.

Forțe atomice. În cristalele a căror rețea este formată din atomi (*rețele atomice*), forțele de rețea sînt similare celor care formează legăturile covalente în molecule.

Deoarece forțele covalente au direcții anumite, atomii sînt dispuși în rețeaua cristalină în concordanță cu unghiurile pe care le formează valențele fiecărui element. Ca urmare a existenței unor asemenea forțe, care sînt puternice, substanțele cu rețele atomice au duritate mare.

Din această categorie fac parte unele nemetale și combinații ale lor, ca de exemplu carbonul sub forma de diamant.

Legături metalice. Se consideră că în metale, electronii de valență nu ocupă anumite nivele de energie sau orbitali, ca într-un atom izolat, ci nivelele de energie se contopesc formînd *benzi de energie*, cu potențiale mai mici decît ale electronilor periferici ai atomilor. Ca atare, razele atomice efective în cristalele metalice sînt diferite de razele ionice ale acelorași elemente în stare izolată.

În cristalele metalice, forțele de rețea nu au direcție; de aceea, atomii

tind să se așeze de la sine în formații compacte de sfere egale (v. „Metale“).

Forțe van der Waals. Când rețelele cristaline sînt formate din molecule individuale (*rețele moleculare*), forțele de coeziune între molecule sînt *forțe van der Waals*, identice cu cele existente și în alte stări de agregare a materiei. Asemenea forțe sînt slabe în comparație cu forțele electrostatice sau cu forțele covalente existente în alte rețele cristaline. De aceea, ele pot fi desfăcute cu ușurință, de exemplu prin agitație termică. Așa se explică de ce compușii care formează *cristale moleculare* se topesc la temperaturi joase, sînt de obicei volatili și ușor solubili în dizolvanți nepolari.

Cristalele moleculare sînt foarte des întîlnite la compuși organici, cum și la unii compuși anorganici. Ca exemplu se poate cita sulfurul rombic și cel monoclinic, cu molecula S_8 , sau trioxidul de fosfor, P_4O_6 . Forțe van der Waals se întîlnesc însă și în rețele stratificate.

Legături de hidrogen. După teoria mecanică-cuantică a valenței, rezultă că atomul de hidrogen, care are numai un singur orbital stabil, nu poate forma decît o singură legătură covalentă pură și, prin urmare, atracția a doi atomi de către atomul de hidrogen, observată în anumite condiții, trebuie să fie atribuită unor forțe ionice.

Această proprietate a hidrogenului de a putea forma simultan legături cu doi atomi este atribuită volumului extrem de mic al ionului de hidrogen (protonului) care îi conferă o putere de polarizare mare și un număr de coordinație 2.

Ionul pozitiv de hidrogen este nucleul lipsit de electroni, adică protonul. Spre deosebire de ionii pozitivi ai altor elemente, care mai posedă încă un înveliș de electroni, volumul protonului este extrem de mic. Datorită faptului că într-un volum mic este concentrată o sarcină mare, protonul poate fi atras puternic de învelișul electronic al unui ion negativ, în care poate pătrunde, formînd o legătură covalentă. De altfel, protonul nici nu apare liber în reacțiile chimice. (Pe de altă parte, atomul de hidrogen are o slabă afinitate pentru electroni, 32,3 kcal/atom-gram; el își poate completa stratul K , formînd ionul H^- , care apare în hidrurile metalice, ca de exemplu Li^+H^- .)

Cationul H^+ fiind extraordinar de mic, poate atrage un anion pînă la distanța internucleară de echilibru, egală cu raza anionului, și apoi, similar, încă un al doilea anion.

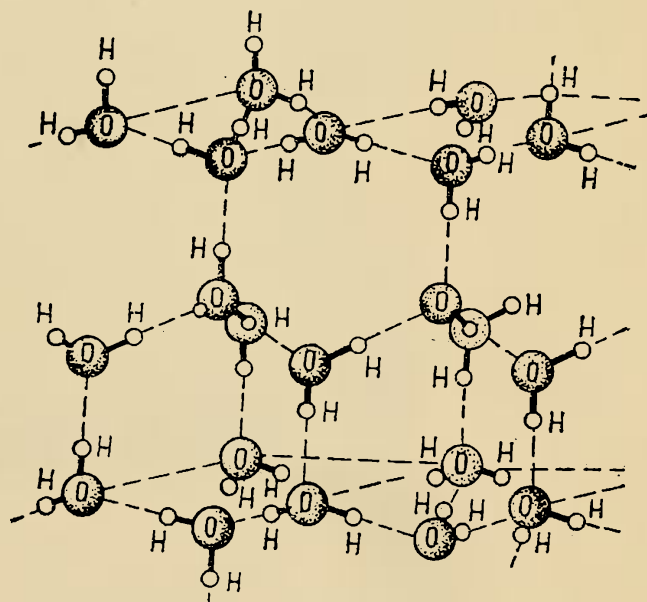


Fig. 70. Așezarea moleculelor în cristalul de gheață (după L. Pauling). (În lungul fiecărei axe oxigen—oxigen se găsește un atom de hidrogen legat mai apropiat de unul din cei doi atomi de oxigen.)

egală cu energia de rețea a cristalului, prin *energia de rețea înțelegându-se descreșterea de energie care însoțește procesul de aducere a ionilor separați de la o distanță infinită în pozițiile pe care le ocupă în rețeaua stabilă*. Deci, energia de rețea este egală și de semn opus cu energia de disociere a cristalului; cu cât energia de rețea este numeric mai mare, cu atât este mai mare energia necesară pentru a rupe cristalul în ioni constituenți.

Structura substanțelor anorganice solide. Studii cu raze X efectuate asupra diferitelor substanțe au dat rezultate interesante pentru chimiști, cu privire la structura unor substanțe simple și substanțe compuse.

Structura substanțelor simple. Structura substanțelor simple este determinată numai de forțele de legătură dintre atomi, care diferă, după cum substanța este un nemetal sau un metal.

N e m e t a l e. Cristalele nemetalelor sînt caracterizate prin faptul că fiecare atom este legat de atomii învecinați prin legături covalente definite de valența lui. Prin urmare, în cristalele nemetalelor, numărul de coordinație este egal cu valența normală a elementului. De exemplu, în rețeaua spațială a diamantului, fiecare atom de carbon este înconjurat de alți patru atomi de carbon așezați în vîrfurile unui tetraedru regulat, legătura între acești atomi făcîndu-se prin covalențe. În modul acesta, diamantul poate fi considerat o „moleculă uriașă”, adică un fel de macromoleculă. Așa se explică și duritatea mare a diamantului.

Asemenea structuri au și siliciul, germaniul și staniul cenușiu. Spre deosebire de diamant, care are o rețea alcătuită prin întrepătrundere a două rețele cubice centrate intern (fig. 71), forma alotropică a carbonului, grafitul, cristalizează în sistemul hexagonal. Atomii de carbon sînt dispuși în straturi paralele, distanțate între ele (fig. 72). Distanța între plane, de 3,41 Å, este prea mare ca să corespundă unei legături chimice. De aceea, la grafit, atomul de carbon este legat de alți trei atomi, formînd hexagoane plane, distanța interatomică fiind de 1,42 Å. Forțele care mențin planele

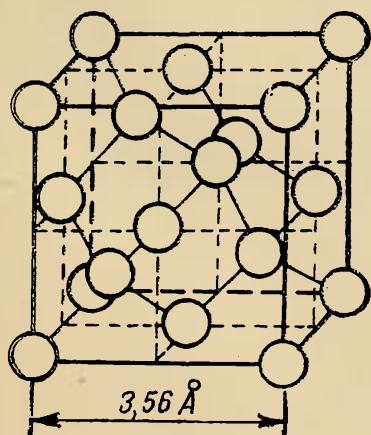


Fig. 71. Rețeaua cristalină a diamantului.

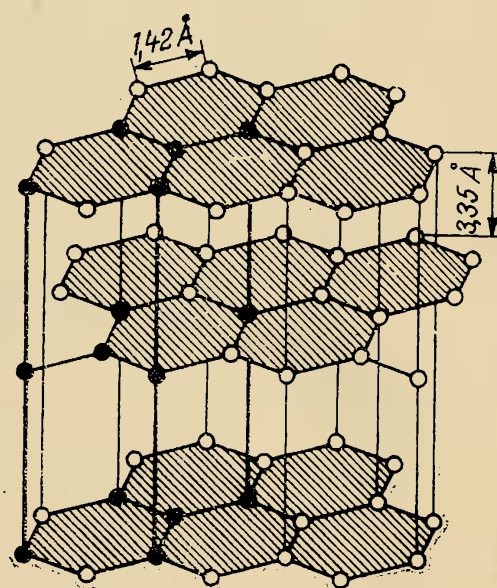


Fig. 72. Rețeaua cristalină a grafitului.

legate între ele sînt forțe van der Waals. Datorită acestor *rețele stratificate*, grafitul are proprietatea de a cliva. (Asemenea rețele stratificate se întîlnesc și la substanțe compuse, ca de exemplu mica sau talcul).

Atomii elementelor din grupa a V-a principală, avînd cinci electroni în stratul electronic exterior, necesită numai trei electroni pentru completarea octetului electronic. De aceea, în cristal, fiecare atom este legat de trei alți atomi prin legături covalente. Astfel cristalele de arsen, antimoniu sau bismut sînt romboedrice, conținînd inele de șase atomi.

Atomii elementelor din grupa a VI-a principală, fiind bivalente, tind să formeze lanțuri. Astfel, la sulful rhombic există asemenea lanțuri, dar sînt închise (o moleculă de sulf conține un ciclu de opt atomi); sulful plastic însă este alcătuit din lanțuri lungi de atomi. Cristalele de seleniu și telur sînt de fapt alcătuite din lanțuri în spirală legate între ele prin forțe van der Waals.

Dintre elementele grupei a VI-a principale, numai la iod se cunoaște bine structura cristalină, și anume s-a stabilit că iodul este un cristal molecular, unitatea structurii cristalului fiind molecula de iod.

M e t a l e. În metale, atomii legați între ei prin legăturile metalice, sînt dispuși astfel în rețele cristaline încît să rezulte o structură cît mai

compactă. Majoritatea elementelor cristalizează în una din cele trei forme de rețea cristalină: cubică cu fețe centrate (cubică compactă), hexagonală compactă sau cubică centrată intern.

În rețeaua *cubică cu fețe centrate* (*cubică compactă*) fiecare atom este înconjurat de alți 12 atomi în imediata vecinătate; așezarea lor corespunde vîrfurilor și centrelor fețelor unui cub (fig. 73, a). În asemenea tip de rețea cristalizează calciul, aluminiul, cuprul, plumbul, nichelul, aurul, argintul, platina etc.

În rețeaua *hexagonală compactă* fiecare atom este înconjurat de asemenea de alți 12 atomi echi-distanți, dispuși însă diferit decît în rețeaua cubică compactă (fig. 73, b). În acest tip de rețea cristalizează beriliul, magneziul, zincul, cadmiul, titanul etc.

Din cele 74 metale existente, circa 50 prezintă una din aceste

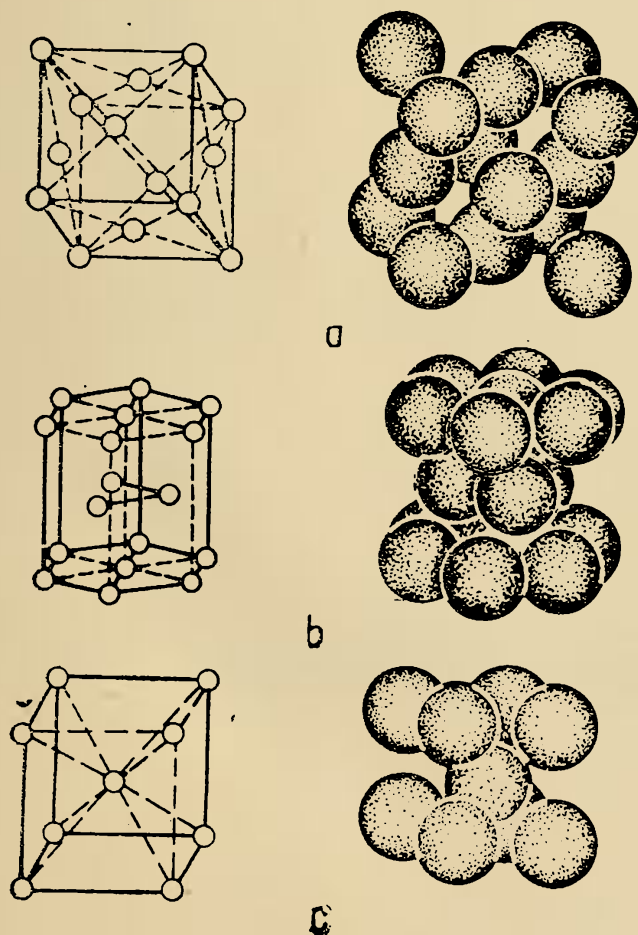


Fig. 73. Tipurile rețelilor cristaline la metale;
a — rețea cubică compactă; b — rețea hexagonală compactă;
c — rețea cubică centrată intern.

două structuri, sau ambele. Restul de metale au o structură cubică centrată intern.

În rețeaua *cubică centrată intern* fiecare atom este înconjurat de alți opt atomi; așezarea lor corespunde vîrfurilor și centrului unui cub (fig. 73, c). O asemenea rețea cristalină o prezintă litiul, sodiul, potasiul, bariul, cromul, vanadiul, molibdenul etc.

Unele metale au structuri mai complexe, ca de exemplu staniul, care cristalizează în sistemul tetragonal.

Ținînd seamă că în rețelele cubice compacte și hexagonale compacte numărul de coordinație este 12, iar în rețelele cubice centrate intern numărul de coordinație este 8, este evident că atomii în metal nu pot fi legați prin legături covalente simple (formate prin împerecheri de electroni), numărul electronilor disponibili fiind insuficient și că acești atomi trebuie să fie menținuți laolaltă printr-un tip special de legături (v. cap. „Metale“).

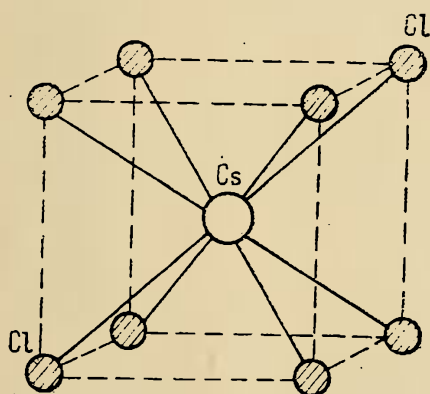


Fig. 74. Rețeaua cristalină a clorurii de cesiu.

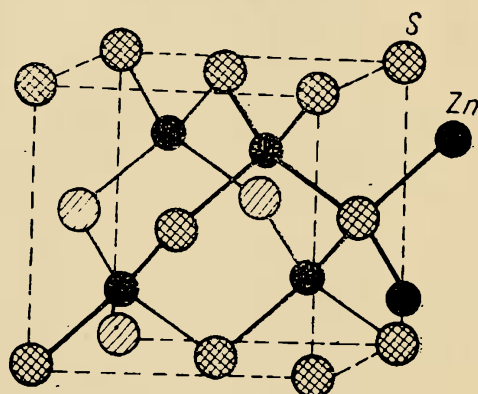


Fig. 75. Rețeaua cristalină a sulfurii de zinc.

Structura unor compuși binari. Cercetări efectuate au arătat că structura cristalului unui compus binar (AX sau AX_2) este determinată de raportul razelor atomilor (sau ionilor), cum și de caracterul legăturilor între atomi (sau ioni). Astfel, deși au aceeași formulă generală, clorura de sodiu are rețeaua cubică cu fețe centrate (fig. 66), pe cînd clorura de cesiu are rețeaua cubică centrată intern (fig. 74). Explicația este că ionul Na^+ are dimensiuni mici, din care cauză numai șase ioni Cl^- au loc în jurul lui, ceea ce conduce la tipul cu fețe centrate al rețelei cubice. Deoarece ionul Cs^+ are dimensiuni mai mari, el poate fi înconjurat de opt ioni Cl^- , ceea ce duce la structura cubică centrată intern. S-a constatat că la halogenuri de metale alcaline, în cazul în care raportul razelor ionice r_+/r_- este mai mare de 0,73, atunci rețeaua cristalină are structura rețelei de $CsCl$, iar dacă valoarea acestui raport este cuprinsă între 0,73 și 0,41, rețeaua cristalină are structura rețelei de $NaCl$.

Faptul că la halogenurile de litiu, la un raport r_+/r_- cuprins între 0,41 și 0,22, numărul de coordinație nu este patru, ci șase, se datorește repulsiei

electrostatice dintre ionii negativi, care duce la o creștere efectivă a dimensiunii ionului de litiu și, deci, a raportului dintre raze. De obicei însă, când raportul dintre raze are o valoare mai mică de 0,41, compusul are o rețea de tipul oxidului de zinc sau sulfurii de zinc (fig. 75); fiecare ion este înconjurat de patru ioni de semn opus. O asemenea rețea (similară diamantului) se întâlnește la compușii cu formula AX la care legătura ionică are și caracter de legătură covalentă, ca de exemplu sulfura de zinc sau iodura de argint etc.

La compușii cu formula AX_2 , numărul de coordinație descrește când raportul r_+/r_- descrește. Astfel, la fluorura de calciu, CaF_2 , numărul

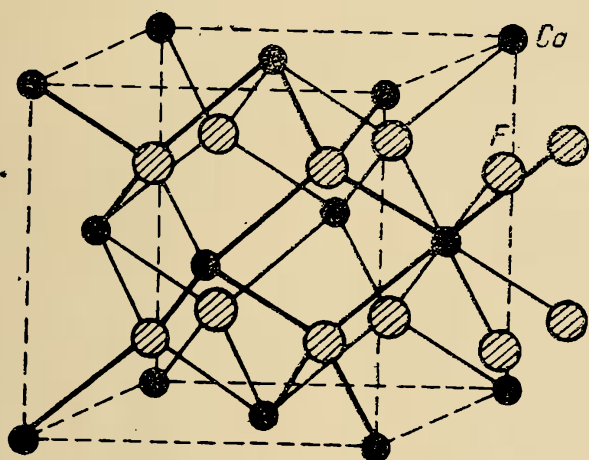


Fig. 76. Rețeaua cristalină a fluorurii de calciu.

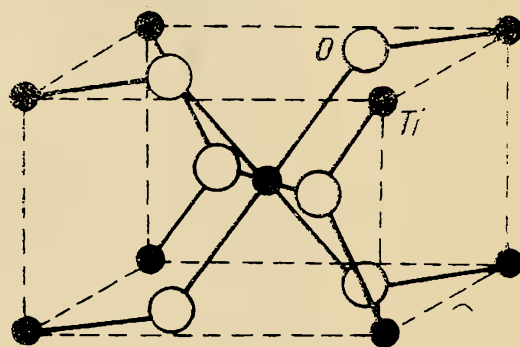


Fig. 77. Rețeaua cristalină a bioxidului de titan.

de coordinație pentru calciu este opt și pentru fluor este patru (fig. 76), pe când la bioxidul de titan, TiO_2 , el este șase pentru titan și trei pentru oxigen (fig. 77); în acest caz, la un raport r_+/r_- mai mare de 0,73 (raza ionului negativ este mică în comparație cu raza ionului pozitiv), rețelele compușilor au structura rețelei de fluorură de calciu, pe când la valori ale raportului r_+/r_- cuprins între 0,75 și 0,41, compușii au rețele cu structura rețelei de bioxid de titan.

Izomorfism. Există substanțe, ca de exemplu, $CaCO_3$, $MgCO_3$, $ZnCO_3$ sau $BaSO_4$, $PbSO_4$, care cristalizează în aceeași formă cristalină.

Proprietatea substanțelor cu compoziție chimică diferită de a cristaliza în aceeași formă cristalină se numește izomorfism, iar substanțele respective, izomorfe (în lb. greacă izomorf = aceeași formă).

Pentru ca două săruri să fie izomorfe, adică să cristalizeze în aceeași formă cristalină, cu unghiuri interfaciale și raporturi dintre axe aproximativ egale, trebuie să fie satisfăcute condițiile:

- cele două substanțe trebuie să aibă același tip de formulă;
- grupele ionice să aibă aceeași formă stereochemică;
- dimensiunile relative ale unităților structurale (ioni sau atomi) trebuie să fie aproximativ egale;

— caracteristicile ionice și covalente ale legăturilor trebuie să fie similare în cele două substanțe.

Îndeplinind aceste condiții, de exemplu NaNO_3 și CaCO_3 sînt izomorfe, deși au proprietăți chimice diferite, dar NaNO_3 nu este izomorf cu NaClO_3 , deoarece ionul ClO_3^- avînd structura piramidală, este diferit ca formă stereochemică de ionul NO_3^- , care are structură plană.

Un amestec de două săruri izomorfe lăsat să cristalizeze din soluție se separă sub forma unui solid omogen, care conține cele două substanțe (într-o proporție care depinde de compoziția soluției). *Asemenea solide omogene care conțin doi sau mai mulți compuși izomorfi se numesc cristale mixte sau, uneori, soluții solide.*

Formarea de cristale mixte este o caracteristică a substanțelor izomorfe.

Substanțele izomorfe se mai caracterizează prin faptul că un cristal al unui compus continuă să crească în cazul în care este așezat în soluția saturată a unui alt compus, izomorf cu el; a doua substanță se depune pe cristalul primei substanțe, fără să se modifice forma.

Atît formarea de soluții solide cît și creșterea cristalelor în soluțiile saturate a unei sări izomorfe pot avea loc numai dacă dimensiunile celulelor elementare din rețelele spațiale ale sărurilor izomorfe nu diferă decît cel mult cu 10%.

Polimorfism. Unele substanțe pot exista în mai multe forme (modificării) cristaline. De exemplu, sulful poate cristaliza în sistemul rombic și în sistemul monoclinic. Modificarea respectivă depinde de condițiile de cristalizare, mai ales de temperatură.

Proprietatea unei substanțe de a cristaliza în mai multe forme cristaline se numește polimorfism, iar substanța respectivă, polimorfă.

Dacă o substanță există în două modificării diferite, ea este *dimorfă*; tot așa se cunosc substanțe *trimorfe* și așa mai departe.

Polimorfismul se întîlnește la diferite substanțe simple sau compuse. La substanțele simple, el este numit *alotropie*. Astfel, sulful, fosforul, carbonul, deoarece pot cristaliza în diferite sisteme de cristalizare, au diferite modificării *alotropice*¹⁾.

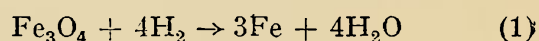
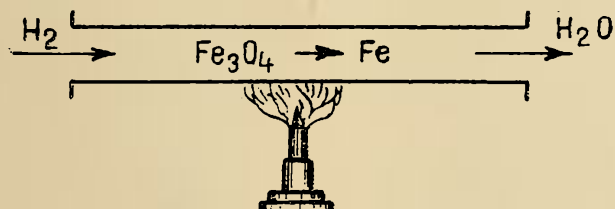
Dacă fiecare din formele unei substanțe polimorfe este izomorfă cu o formă a unei alte substanțe polimorfe, fenomenul se numește *izopolimorfism*. Un exemplu de izodimorfism îl prezintă sulfatii de magneziu, de zinc, de nichel, de cobalt și de mangan ($\text{M}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), care există atît în modificării rombice cît și monoclinice.

¹⁾ În acest caz, proprietățile fizice sînt diferite. Uneori alotropia duce și la structuri chimice diferite, ca în cazul oxigen-ozon.

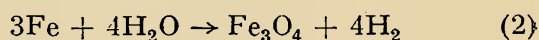
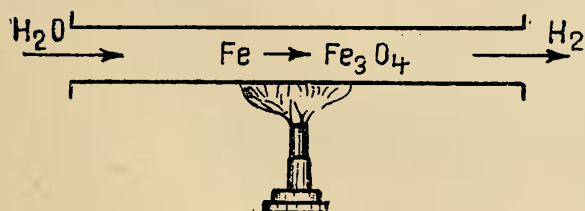
ECHILIBRUL CHIMIC

Echilibrul chimic. Există reacții care par că se desfășoară într-un singur sens, la dreapta. De exemplu, la arderea carbonului în exces de oxigen, la terminarea reacției nu se mai constată prezența carbonului solid. Un exemplu similar îl prezintă oxidarea sulfului.

Tot așa, dacă printr-un tub se trece un curent de hidrogen peste oxid de fier, Fe_3O_4 , încălzit la roșu (fig. 78), acesta este redus la metal și se formează apă :



Dacă însă prin tub se trece un curent de vapori de apă peste fier, se formează oxid de fier și hidrogen :



Dacă se introduce fier și vapori de apă într-un tub închis la ambele capete și se încălzește un timp, la deschiderea tubului se găsesc : fier, vapori de apă, oxid de fier și hidrogen.

Explicația este următoarea : în cazul (1), curentul de hidrogen îndepărtează din tub vaporii de apă formați, înainte ca aceștia să reacționeze cu fierul ; reacția se termină când tot oxidul de fier este redus la fier. În cazul (2), curentul de vapori de apă îndepărtează din tub hidrogenul rezultat, înainte ca acesta să reacționeze cu oxidul de fier ; reacția se

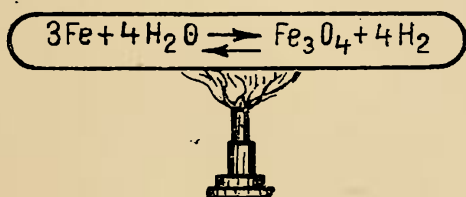
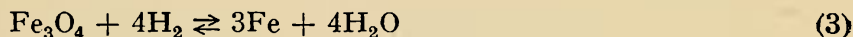


Fig. 78. Demonstrarea reacțiilor directe și inverse.

termină cînd tot fierul este oxidat la oxid. Cînd produsele rezultate din reacție nu sînt îndepărtate (3), ambele reacții sînt posibile; cele patru substanțe rămîn în contact, ceea ce se poate exprima astfel :



Așadar, în primele două cazuri, reacțiile se produc *cantitativ într-un singur sens*. În cazul (3), în vas închis, produsele formate în urma reacției, reacționează parțial între ele pentru a reface substanțele inițiale, adică cele două reacții se produc simultan în două sensuri.

În scriere, pentru a se arăta că o reacție se produce în anumit sens, se înlocuiește semnul egal (=) din ecuația chimică, cu o săgeată cu virful spre dreapta ($\rightarrow$), adică spre substanțele nou formate, iar pentru a arăta că reacțiile se produc în amindouă sensurile, se pun două săgeți contrarii ($\rightleftharpoons$) între cele două părți ale ecuației chimice.

Reacțiile care se produc simultan în ambele sensuri, astfel încît sînt prezenți cantitativ atît reactanții cît și produsele de reacție, duc la o stare finală de netransformare chimică : *un echilibru chimic*.

Nu orice stare de netransformare chimică reprezintă însă un echilibru chimic. De exemplu, un amestec de hidrogen și oxigen (amestec detonant), la temperatura camerei nu se transformă din punct de vedere chimic. Este, însă, suficientă prezența unei scînteii electrice sau a unei flăcări ca reacția să se producă. Deci, acesta nu este un caz de echilibru chimic (ci de un sistem inhibat).

La o reacție chimică interesează, însă, nu numai desfășurarea ei, ci și durată necesară atingerii echilibrului. Această problemă prezintă importanță mai ales în tehnică; cu cît o reacție se desfășoară mai repede, cu atît într-un timp dat se obține o cantitate mai mare de produse finale și, deci, producția devine mai rentabilă.

O măsură în acest sens este *viteza de reacție*, care stabilește cantitatea de substanță transformată în unitate de timp. Viteza de reacție depinde de diferiți factori, în primul rînd de concentrațiile substanțelor participante.

Cu cît moleculele activate a două substanțe au posibilitatea să se ciocnească de mai multe ori între ele, cu atît reacția are loc mai repede (v. „Noțiuni de cinetică chimică“). De aceea, cu cît există mai multe molecule într-un spațiu, cu atît există posibilități mai mari de ciocniri între ele. Or, numărul de molecule al unei substanțe existente în unitatea de volum reprezintă concentrația acelei substanțe. Deci, prin creșterea concentrației substanțelor care reacționează crește și viteza de reacție.

Astfel, dacă într-o reacție notată în mod general :



se notează concentrația moleculară a substanței A cu [A] și concentrația moleculară a substanței B cu [B], atunci viteza de reacție *v* este :

$$v = k [\text{A}] \cdot [\text{B}]$$

în care *k* este *constantă de viteză*.

Dacă, drept exemplu, se consideră reacția de descompunere și de formare a apei și se notează cu v_1 viteza de reacție a formării apei și cu v_2 viteza de reacție a descompunerii apei, ecuațiile acestor viteze sînt :

$$v_1 = k_1[\text{H}_2] \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{O}_2] = k_1[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

$$v_2 = k_2[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] = k_2[\text{H}_2\text{O}]^2$$

(coeficienții reacției apar ca exponenți ai concentrațiilor).

La început, v_1 este mai mare decît v_2 , deoarece concentrația de hidrogen și oxigen fiind mare, se vor forma multe molecule de apă. Pe măsură însă ce aceste concentrații scad, scade și viteza de reacție v_1 . Pe de altă parte, pe măsură ce s-au format molecule de apă, o parte din ele se descompun; descompunerea devine mai intensă cu cît concentrația de molecule de apă este mai mare. Așadar, cu cît viteza v_1 se micșorează, cu atît v_2 crește. La un moment dat, v_1 devine egal cu v_2 ; în acest moment se stabilește un echilibru chimic.

Aceasta nu înseamnă că reacția directă și cea inversă încetează; ele continuă în sensuri opuse cu viteze egale, adică numărul de molecule de apă care se formează într-o unitate de timp este egal cu numărul de molecule care se descompun; prin urmare, echilibrul stabilit este un *echilibru dinamic*. Din acest moment concentrațiile reactanților nu se mai schimbă.

Constanta de echilibru. La echilibru, vitezele ambelor reacții fiind egale între ele ($v_1 = v_2$), înseamnă că și :

$$k_1[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2] = k_2[\text{H}_2\text{O}]^2$$

de unde :

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{k_1}{k_2}.$$

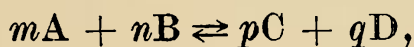
Deoarece k_1 și k_2 sînt două mărimi constante, rezultă că și cîtul lor este o mărime constantă; acesta se numește *constantă de echilibru* și se notează cu K :

$$\frac{k_1}{k_2} = K.$$

Deci, în cazul apei :

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = K.$$

În cazul unei ecuații generale :



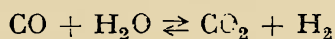
constantă de echilibru are expresia :

$$\frac{[\text{C}]^p \cdot [\text{D}]^q}{[\text{A}]^m [\text{B}]^n} = K.$$

Prin urmare, la echilibru, raportul între produsul concentrațiilor substanțelor finale și produsul concentrațiilor substanțelor inițiale ale reacției este constant la o temperatură dată.

Aceasta constituie *legea acțiunii maselor*, elaborată de C. M. Guldberg și P. Waage în 1867 (și numită astfel deoarece ei au folosit termenul de „masă activă“ în loc de concentrație molară).

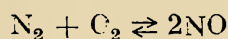
Astfel, pentru reacția :



constanta de echilibru se exprimă :

$$K = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Tot așa pentru reacția :



constanta de echilibru este :

$$K = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]}$$

Concentrațiile sînt indicate, de obicei, în mol/l. În cazul gazelor se folosesc și presiunile parțiale sau fracțiile molare (v. „Legile gazelor“.) La lichide, concentrația se exprimă, de asemenea, în fracții molare. La echilibre eterogene se ține seamă numai de presiunile parțiale sau de concentrațiile acelor substanțe care apar numai în faza gazoasă.

Constanta de echilibru poate fi calculată, fie cunoscînd concentrațiile de echilibru ale substanțelor care intervin în reacție, fie cunoscînd constantele de viteză ale celor două reacții inverse.

Exemplul 1. Să se determine constanta de echilibru a reacției de descompunere a acidului iodhidric, cunoscînd concentrațiile la echilibru ale reactanților, la temperatura de 440°C :

$$[\text{H}_2] = 0,0017; [\text{I}_2] = 0,0114; [\text{HI}] = 0,0315.$$

Rezolvare. Conform legii acțiunii maselor :

$$K = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{0,0017 \cdot 0,0114}{0,0315^2} = 0,02.$$

Exemplul 2. Să se determine constanta de echilibru a reacției de descompunere a acidului iodhidric, cunoscînd vitezele celor două reacții, directă și inversă : $k_1 = 0,0025$ și $k_2 = 0,14$.

Rezolvare.

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{0,0025}{0,14} = 0,02.$$

Exemplul 3. Să se determine randamentul în CO (în procente) dacă CO_2 și H_2 se găsesc în părți egale, iar constanta de echilibru este 3.

Rezolvare. Ecuația reacției este : $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.

Dacă se notează cu c moli, cantitatea inițială de CO_2 și deci și de H_2 , din care, pînă la echilibru, reacționează x moli, atunci concentrația de CO_2 și H_2 la echilibru este $(c - x)$ moli, iar cantitățile de CO și H_2O formate sînt x moli. Conform legii acțiunii maselor :

$$K = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{x \cdot x}{(c - x)(c - x)} = \frac{x^2}{(c - x)^2} = 3.$$

Deci :

$$\frac{x}{c - x} = \sqrt{3}$$

De unde :

$$x = \frac{1,73}{2,73} c$$

Deci randamentul reprezintă 63,3 % din cantitatea inițială.

Constantele de echilibru sînt determinate experimental aproape pentru toate reacțiile chimice mai răspîndite în procesele industriale; pentru calcule practice, valorile lor se găsesc în tabele.

Principiul echilibrului mobil. Influența diferiților factori asupra poziției de echilibru într-o reacție reversibilă a fost exprimată în mod calitativ prin principiul echilibrului mobil, enunțat în mod independent de către *H. Le Chatelier* (1885) și *F. Braun* (1886) sub următoarea formă : *Dacă se modifică unul din factorii (cum ar fi temperatura și presiunea) la care un sistem este în echilibru, sistemul va tinde de la sine să anuleze, pe măsura posibilului, efectul acestei modificări.*

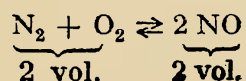
De exemplu, dacă se mărește presiunea unui amestec de gaze la echilibru, ceea ce înseamnă că se micșorează volumul ocupat de moleculele lor, reacția va tinde să aibă loc în sensul descreșterii numărului de molecule și echilibrul va fi deplasat în acea direcție; în mod similar, o micșorare a presiunii va produce o deplasare în direcția unui număr mărit de molecule.

Principiul echilibrului mobil se aplică atît la echilibre fizice cît și la cele chimice.

Factorii care influențează echilibrul chimic. Poziția echilibrului chimic poate fi deplasată sub influența presiunii, temperaturii și concentrației.

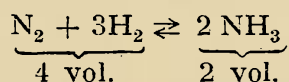
Variația presiunii. La reacțiile între substanțe solide sau lichide, presiunea nu influențează perceptibil viteza cu care se desfășoară reacția, deoarece volumele ocupate de substanțele solide și lichide variază de obicei foarte puțin sub influența presiunii; în acest caz, echilibrul nu se deplasează.

În cazul gazelor, cînd în timpul reacției nu se modifică numărul de molecule (numărul de molecule ale reactanților este egal cu numărul de molecule ale produselor de reacție), adică reacția decurge fără variație de volum, poziția echilibrului nu este influențată de presiune. De exemplu în cazul reacției :



unde din două volume de reactanți rezultă două volume de produse de reacție, presiunea acționează la fel atât asupra vitezei reacției directe, cât și asupra reacției inverse; deci echilibrul nu este influențat.

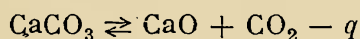
Dacă în timpul unei reacții în fază gazoasă se modifică însă numărul de molecule, atunci variația presiunii modifică poziția echilibrului, și anume o mărire a presiunii îl deplasează spre partea unde numărul de molecule este mai mic. De exemplu, în cazul sintezei amoniacului:



din patru volume de reactanți rezultă două volume de produs de reacție. Cum la mărire a presiunii, volumul unui gaz se micșorează, în acest caz presiunea influențează neuniform viteza celor două reacții: cu creșterea presiunii, viteza reacției directe va crește mai mult decât viteza reacției inverse. Ca urmare, echilibrul se va deplasa spre dreapta, adică spre formare de amoniac.

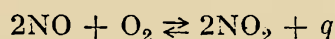
Deci, *dacă la o reacție în fază gazoasă se mărește presiunea, echilibrul se deplasează spre partea unde se formează un număr mai mic de molecule, și invers. Când în ambele părți ale ecuației chimice există același număr total de molecule, schimbarea presiunii nu influențează echilibrul chimic.*

Variația temperaturii. Viteza unei reacții chimice este influențată de variația temperaturii. De exemplu, descompunerea carbonatului de calciu:



se produce cu atât mai repede, cu cât temperatura este mai mică. De fapt, creșterea temperaturii unui sistem în echilibru chimic face să crească viteza ambelor reacții, însă nu în mod egal, deoarece una din reacții este endotermă, pe când cealaltă reacție este exotermă. Descompunerea carbonatului este o reacție endotermă; deci, prin încălzire, reacția este ajutată în desfășurarea ei. În acest caz, echilibrul se deplasează spre dreapta, adică spre formare, cu viteză mai mare, a oxidului de calciu și a bioxidului de carbon.

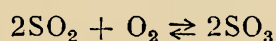
Tot așa, transformarea oxidului de azot în bioxid de azot:



fiind o reacție exotermă, necesită răcire (cu cât căldura degajată din reacție este îndepărtată mai repede, cu atât reacția de formare a bioxidului de azot se desfășoară mai repede).

Deci, la încălzirea unui sistem în echilibru, echilibrul se deplasează în direcția reacției endoterme; la răcire, în direcția reacției exoterme.

Variația concentrației reactanților. Dacă se mărește concentrația uneia dintre substanțele participante la reacție, atunci echilibrul se deplasează în direcția consumării acestei substanțe, așa cum rezultă din legea acțiunii maselor. De exemplu, la formarea trioxidului de sulf:



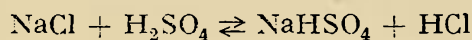
constanta de echilibru este :

$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}.$$

Dacă se mărește concentrația oxigenului, adică numitorul devine mai mare, pentru ca constanta de echilibru K să nu se modifice, trebuie să se mărească și numărătorul, ceea ce înseamnă creșterea concentrației trioxidului de sulf, deci deplasarea echilibrului spre dreapta.

De aceea, în practica industrială se introduce în exces unul din reactanții mai ieftini, pentru deplasarea reacției spre dreapta.

Dacă se micșorează concentrația uneia din substanțele participante la reacție, echilibrul se deplasează în sensul formării acestei substanțe. De exemplu, la formarea acidului clorhidric din clorură de sodiu și acid sulfuric :



constanta de echilibru este :

$$K = \frac{[\text{NaHSO}_4] \cdot [\text{HCl}]}{[\text{NaCl}] \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]}.$$

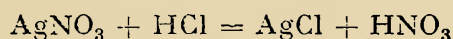
Acidul clorhidric fiind gaz, se degajă; deci, concentrația lui din soluție se micșorează. Pentru ca constanta de echilibru să nu se modifice trebuie să se micșoreze și numitorul, ceea ce înseamnă deplasarea echilibrului spre dreapta.

Din cele expuse reiese că dacă produsele reacției sînt imediat îndepărtate din zona de reacție, echilibrul reacției directe se deplasează spre dreapta. De aceea, în practica industrială se urmărește ca procesul chimic să se desfășoare în permanență în sensul ca produsele reacției să fie eliminate în mod continuu din instalație, iar în locul lor se adaugă mereu noi cantități de substanțe inițiale.

Prin urmare, dacă la o reacție se mărește concentrația uneia din substanțe, atunci echilibrul se deplasează în sensul consumării acestei substanțe; dacă se micșorează concentrația unei substanțe, echilibrul se deplasează în sensul formării acestei substanțe.

NOȚIUNI DE CINETICĂ CHIMICĂ

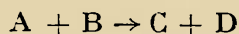
Viteza de reacție. Toate reacțiile chimice se desfășoară într-un anumit timp, după condițiile în care au loc (concentrația reactanților, temperatura, prezența unui catalizator etc.). Unele reacții se produc atât de repede încât par instantanee; de exemplu, precipitarea clorurii de argint, AgCl, din azotat de argint, AgNO₃, și acid clorhidric, HCl:



Altele se produc așa de lent, la temperatura obișnuită, încât nici nu se observă o schimbare aparentă decât după mult timp; de exemplu coro-darea fierului de rugină. Sînt însă o serie de procese care se desfășoară cu viteze măsurabile la temperaturi accesibile în laborator și producție. *Studiul vitezelor cu care se desfășoară reacțiile și influența condițiilor asupra acestor reacții formează obiectul cineticii chimice.*

Ca măsură pentru desfășurarea în timp a unei reacții chimice folosește viteza de reacție, *v*.

Dacă se consideră o reacție chimică în forma generală:



se constată că, pe măsura desfășurării reacției, concentrațiile reactanților, A și B, scad, în timp ce concentrațiile produselor de reacție, C și D, cresc. Deci este indiferent care din substanțe sînt luate în considerare.

Cum concentrațiile variază în fiecare moment, trebuie considerată modificarea unei concentrații într-un interval de timp foarte mic, *dt*. Notînd cu *x* cantitatea de substanță descompusă, raportul dx/dt este o măsură a vitezei de descompunere; el reprezintă viteza de reacție.

Deci, viteza de reacție, v, a unei reacții chimice este egală cu raportul diferențialelor concentrației și timpului:

$$v = \frac{dx}{dt}.$$

Viteza de reacție nu este constantă, ci depinde de diferiți factori: concentrație, temperatură, catalizatori etc.

Ordinul de reacție. Prin ordinul de reacție se înțelege numărul de atomi sau molecule ale căror concentrații determină viteza de reacție. Se spune că o reacție chimică este de ordinul n dacă viteza ei de reacție este direct proporțională cu produsul a n concentrații. În studiul cineticii chimice, reacțiile se împart în clase determinate de ordinul de reacție.

În reacțiile de ordinul I, viteza de reacție este direct proporțională cu concentrația substanței reactante.

Astfel, dacă se consideră reacția în forma generală :



(pentru simplificare se consideră numai reacția de la stînga la dreapta), expresia matematică a vitezei de reacție este :

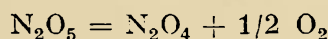
$$\frac{-d[A]}{dt} = k_1 [A], \quad (1)$$

unde $[A]$ este concentrația reactantului la timpul t , iar k_1 — o constantă de proporționalitate, numită *viteză de reacție specifică* sau *constantă de viteză*. Semnul negativ arată că la creșterea lui t , concentrația $[A]$ descrește.

Toate reacțiile chimice a căror viteză se poate exprima prin relația (1) se numesc reacții de ordinul I.

La o reacție de ordinul I, viteza de reacție este proporțională cu concentrația moleculelor care se descompun.

Un exemplu de reacție de ordinul I este descompunerea pentoxidului de azot :

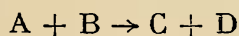


la care viteza de reacție este :

$$\frac{-d[N_2O_5]}{dt} = k [N_2O_5]$$

În reacțiile de ordinul II, viteza de reacție depinde de doi termeni de reacție; ea se poate referi la doi reactanți diferiți sau la același reactant.

Astfel, se consideră reacția în fază gazoasă între două componente :

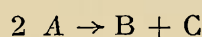


O asemenea reacție poate avea loc numai atunci cînd moleculele reactanților se ciocnesc între ele; cu cît numărul de ciocniri posibile este mai mare, cu atît pot reacționa mai multe molecule și, deci, viteza de

reacție este mai mare. Prin urmare, viteza de reacție este dependentă de produsul concentrațiilor, expresia ei matematică fiind :

$$\frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = k_2 [A][B]. \quad (2)$$

La reacții de tipul :



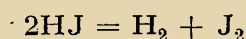
viteza de reacție se exprimă prin relația :

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_2 [A]^2 \quad (3)$$

Toate reacțiile chimice a căror viteză este dată de relația (2) sau de relația (3) se numesc reacții de ordinul II.

La o reacție de ordinul II, viteza de reacție este proporțională cu produsul a două concentrații, respectiv proporțională cu pătratul concentrației produsului inițial.

Un exemplu de reacție de ordinul II este descompunerea acidului iodhidric :

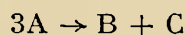
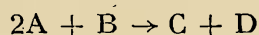


la care viteza de reacție este :

$$\frac{-d[HI]}{dt} = k [HI]^2$$

Pentru reacțiile de ordinul III sau de ordin mai mare, viteza de reacție se determină în mod similar reacțiilor de ordinul II.

Astfel, notînd în forma generală reacțiile :



expresiile vitezelor de reacții sînt :

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_3 [A][B][C] \quad (4)$$

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_3 [A]^2[B] \quad (5)$$

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_3 [A]^3 \quad (6)$$

În cazul unei reacții *de ordinul* n , viteza de reacție are expresia :

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_n [A]^n. \quad (7)$$

În general, dacă viteza unei reacții chimice este proporțională cu puterea n_1 a concentrației unui reactant A, cu puterea n_2 a concentrației unui reactant B, cu puterea n_3 a concentrației unui reactant C etc. :

$$v = k [A]^{n_1} [B]^{n_2} [C]^{n_3} \dots, \quad (8)$$

atunci reacția este de ordinul total n , unde n reprezintă suma exponenților substanțelor reactante:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots \quad (9)$$

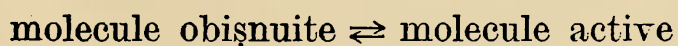
Ordinul de reacție poate fi determinat pe diferite căi (pe cale grafică, prin calcularea constantelor de viteză la diferite momente etc.).

Variația vitezei de reacție cu temperatura. Viteza de reacție crește cu temperatura. Astfel, s-a constatat că la o creștere de temperatură de 10°C , viteza de reacție crește de 2—3 ori.

S-a atribuit această mărire a vitezei de reacție, măririi numărului de ciocniri între molecule, ținând seamă că o creștere de temperatură mărește mobilitatea moleculelor, deci probabilitatea să se ciocnească între ele este mai mare. Totuși, faptul că reacții diferite, care la aceeași temperatură și la aceeași concentrație au același număr de ciocniri, se desfășoară cu viteze diferite, a dovedit că numărul de ciocniri între molecule nu este factor hotărâtor pentru viteza unei reacții. În adevăr, dacă ciocnirile ar fi cauza desfășurării unei reacții, ar însemna că reacțiile în fază gazoasă să aibă viteze de reacție foarte mari, ceea ce nu corespunde realității.

De exemplu, s-a calculat că la temperatura de 556°K și la o concentrație de 1 mol/l, numărul de ciocniri între moleculele de acid iodhidric este de $6 \cdot 10^{31}$ ciocniri/s · ml. Pe bază de date experimentale asupra disociației acidului iodhidric, la aceeași temperatură și presiune, s-a stabilit că numărul de molecule care reacționează este de $2 \cdot 10^{14}$ molecule/s · ml. Prin urmare, numai una din 10^{17} ciocniri este eficace ca să producă disociația moleculei.

Pentru a explica comportarea observată, *S. Arrhenius* (1889) a emis ipoteza că în orice sistem reactant există un echilibru între molecule obișnuite și molecule „active” sau „activate” :



și că numai acestea din urmă iau parte la o reacție chimică.

În concordanță cu principiul echilibrului mobil, o creștere de temperatură va favoriza formarea de molecule active. Astfel, de exemplu, o creștere de temperatură de 10°C , deși influențează numai în mică mă-

sură numărul de ciocniri între molecule, poate dubla concentrația de molecule active, așa încît viteza reacției este mult mărită.

Moleculele active posedă un exces de energie față de energia medie a celorlalte molecule. Acest plus de energie, necesar unei reacții, se numește *energie de activare*. Deci, *energia de activare este diferența între energia medie a moleculelor înainte de reacție și energia necesară reacției*.

În fig. 79 se reprezintă energiile necesare în cazul unei reacții exoterme (a) și în cazul unei reacții endoterme (b), prin E_1 fiind notată energia înainte de reacție și prin E_2 ,

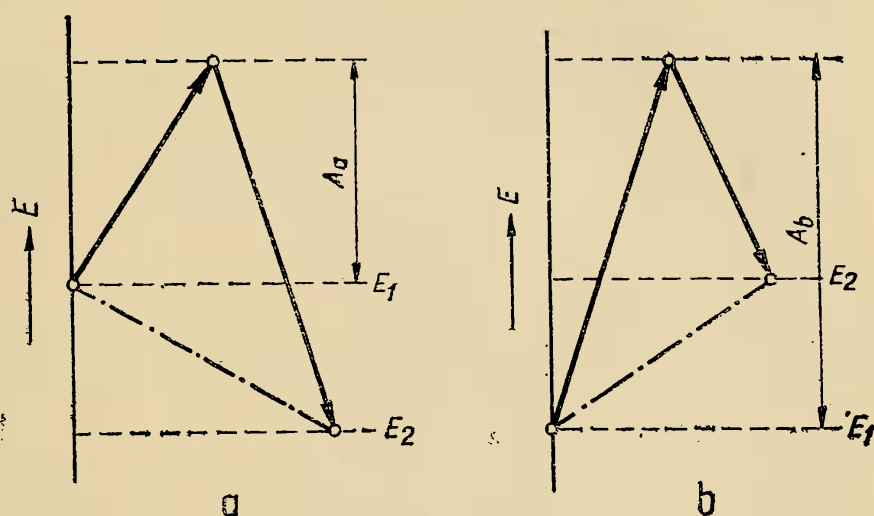


Fig. 79. Reprezentarea schematică a energiei de activare :
a — la o reacție exotermă ; b — la o reacție endotermă

energia după reacție. Nu se poate trece direct de la E_1 la E_2 , ci în prealabil trebuie trecut "pragul de energie" (A_a și A_b). Din reprezentare se recunoaște că la o reacție endotermă, energia de activare este mai mare decât la o reacție exotermă.

Se consideră că moleculele dobîndesc energia adițională necesară activării prin schimburile de energie la ciocniri. Numai acele molecule care posedă energie de activare sînt capabile să ia parte la o reacție.

Mărimea energiei de activare depinde de natura procesului, așa încît proporția de molecule active variază de la o reacție la alta. Cu cît energia de activare este mai mică, numărul de molecule active va fi mai mare și deci și viteza de reacție va fi mai mare. Astfel, la reacțiile dintre ioni, care au energia de activare practic nulă, toți ionii reacționează la ciocniri, de unde rezultă viteza mare a unor asemenea reacții.

La reacțiile între gaze, energia de activare este mare și deci numai o mică parte din molecule posedă un exces de energie față de energia medie ; de aici viteza mică a acestor reacții.

Proporția de molecule care au energie în exces față de valoarea dată, se deduce din relația :

$$\frac{n_E}{n} = e^{-E/RT},$$

unde n_E este numărul de molecule care posedă excesul de energie E pe mol; n — numărul total de molecule; e — baza logaritmulor naturali (2,303); $R = 1,987$ — constanta gazelor, în cal/grd·mol. În cazul de față E reprezintă energia de activare.

Dependența de temperatură a vitezei de reacție este reflectată în viteza specifică (constantă de viteză) k , după relația :

$$k = A e^{-E/RT^1)}$$

A reprezintă numărul total de ciocniri între două molecule reactante și se numește *factor de frecvență*. El reprezintă viteza specifică ce ar rezulta dacă toate ciocnirile între molecule ar fi eficace, adică energia de activare ar fi nulă.

O creștere de temperatură cauzează o mărire a factorului exponențial. Astfel, de exemplu, la o energie de activare constantă de 40 kcal/mol, creșterea de temperatură de 100°C (de la 300 la 400°K) produce o creștere a factorului exponențial de $2 \cdot 10^4$ ori.

O mărire a energiei de activare produce o micșorare a factorului $e^{-E/RT}$. Astfel, reacții care au, de exemplu, o energie de activare de 20 kcal/mol, la temperatura de 300°K, ca să-și mențină aceeași viteză de reacție, trebuie ca temperatura să fie de 450°K, dacă energia de activare crește la 30 kcal/mol.

Prin urmare, *ridicarea temperaturii sau micșorarea energiei de activare sînt posibilități de a mări viteza de reacție*.

Catalizatorii. Substanțele care modifică viteza unei reacții în timp ce ele, deși participă la reacție, rămîn la sfîrșitul reacției nemodificate, atît din punct de vedere chimic, cît și cantitativ, se numesc *catalizatori*, iar fenomenul se numește *cataliză*.

Mecanismul unei reacții catalitice constă în formarea, în prima etapă, între catalizator și unul din reactanți, a unui compus intermediar foarte activ; în a doua etapă are loc reacția între acest intermediar și al doilea reactant, cu punerea în libertate a catalizatorului. Dacă se notează cu

¹⁾ Ecuația este forma exponențială a ecuației lui Arrhenius :

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E}{RT^2}$$

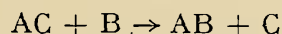
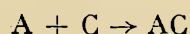
care se mai poate scrie sub forma integrată :

$$\ln k = \frac{E}{RT} + \text{const.}$$

A și B reactanții, cu AB produsul de reacție și cu C catalizatorul, mecanismul reacției :



este :



Substanța A se numește *substrat* pentru catalizatorul C, iar substanța AC care acționează drept intermediar se numește *complex substrat-catalizator* sau *compus intermediar*.

Deși există multe tipuri de reacții catalizate, ele au unele caracteristici comune. Astfel :

— *Catalizatorul nu este modificat din punct de vedere chimic la sfârșitul reacției.* Deși din punct de vedere cantitativ și din punct de vedere chimic, catalizatorul este același la începutul și sfârșitul reacției, el suferă de multe ori o modificare a formei fizice. De exemplu, bioxidul de mangan folosit drept catalizator la descompunerea cloratului de potasiu, poate să se transforme din cristale în pulbere fină.

— *Cantități mici de catalizatori sînt de multe ori suficiente pentru a produce reacția între cantități mari de reactanți.* Deși catalizatorul nu este uzat în cursul unei reacții și deci cantități mici de catalizator pot cataliza reacția între cantități mari de reactanți (de exemplu 1 atom-gram platină spongioasă poate cataliza descompunerea a 10^8 l apă oxigenată), viteza acțiunii catalitice este influențată de cantitatea de catalizator (adică de concentrația lui în cazul reacțiilor omogene, respectiv de suprafața lui în cazul reacțiilor eterogene).

— *Catalizatorul nu influențează echilibrul într-o reacție reversibilă.* Deoarece un catalizator rămîne nemodificat la sfârșitul reacției, el nu contribuie cu energie la sistem. Acțiunea catalizatorului constă în micșorarea duratei de stabilire a echilibrului, fără să influențeze poziția acestuia. Într-un proces reversibil, catalizatorul influențează în aceeași măsură viteza reacției directe cît și viteza reacției inverse ; raportul celor două constante de viteză k_1/k_2 reprezintă constanta de echilibru K .

— *Catalizatorul nu inițiază o reacție ; el doar accelerează o reacție care are loc, însă extrem de slab.* Acțiunea catalizatorului constă în micșorarea energiei de activare, prin formarea unui compus intermediar (care nu se formează în absența catalizatorului), care necesită o energie

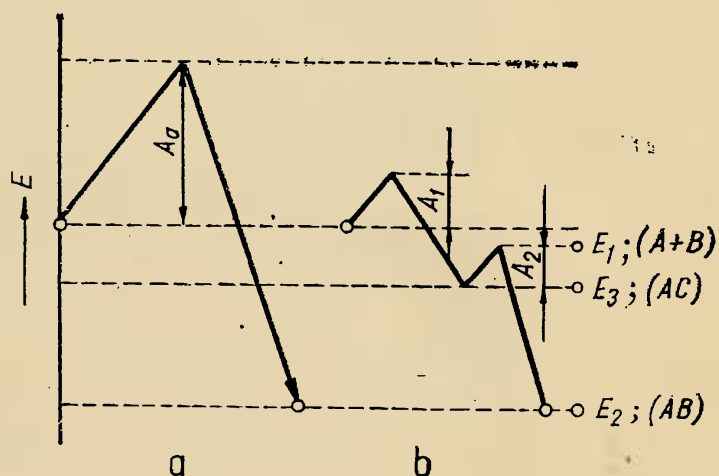


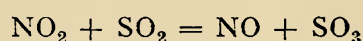
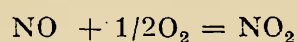
Fig. 80. Energia necesară formării unui produs :
a — fără catalizator ; b — cu catalizator.

de activare mai mică decît formarea produsului de reacție direct, fără catalizator.

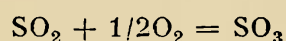
În fig. 80 se reprezintă în mod schematic energiile necesare formării unui produs ; se observă că prin formarea compusului intermediar AC, labil, este necesară o energie de activare mai mică decît reacția fără catalizator ($A_1 + A_2 < A_a$). De exemplu, energia de activare pentru descompunerea apei oxigenate în soluție apoasă este 18,1 kcal/mol, pe cînd în prezența platinei ea este 11,7 kcal/mol.

Cataliza poate fi omogenă sau eterogenă.

În *cataliza omogenă*, catalizatorul se găsește în aceeași fază, adică într-un amestec omogen gazos sau lichid, cu substanțele reactante. Ca exemplu se poate menționa acțiunea monoxidului de azot (folosit în procesul fabricării acidului sulfuric în camere de plumb) pentru a favoriza combinarea bioxidului de sulf cu oxigenul :



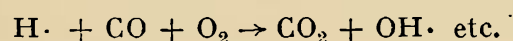
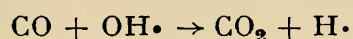
Energiile de activare ale acestor reacții sînt mai mici decît aceea a reacției directe de formare a trioxidului de sulf :



De aceea, prin formarea intermediară a bioxidului de azot se accelerează formarea trioxidului de sulf.

Pentru accelerarea desfășurării reacției este de deosebită importanță ca compusul intermediar format între catalizator și reactant să fie foarte nestabil, deoarece formarea unei combinații stabile oprește de regulă desfășurarea mai departe a reacției. În multe cazuri mărirea vitezei de reacție se datorește faptului că reacția catalizată, spre deosebire de reacția obișnuită, este o *reacție în lanț*. În modul acesta apar viteze de reacție mult mai mari decît la reacțiile moleculare simple. Și în acest caz, catalizatorul acționează în sensul că micșorează energia de activare a reacției de care este legată formarea lanțului de reacție.

Un exemplu în acest sens îl prezintă arderea oxidului de carbon cu oxigen, care are loc numai în prezența unei mici cantități de vapori de apă. Se pare că vaporii de apă dau naștere la o reacție în lanț :



(Prin $\text{H}\cdot$ și $\text{OH}\cdot$ s-au notat atomii de hidrogen și radicalii hidroxil liberi).

Des întîlnite sînt reacțiile catalitice omogene în fază lichidă (catalizatorul este dizolvat în reactanți, sau într-un dizolvant, împreună cu reactanții) și dintre acestea, în mod special, reacțiile catalizate de către săruri de metale grele, cum și cele catalizate de acizi și baze (v. „Teoria protolitică a acizilor și bazelor”).

Exemple de cataliză omogenă în faza lichidă se întâlnesc mai ales în reacțiile din chimia organică.

În *cataliza eterogenă*, catalizatorul nu formează un amestec omogen cu substanțele reactante (se găsește în altă fază decât reactanții). În cele mai multe cazuri, catalizatorul este solid, iar reactanții sînt lichizi sau gazoși. Spre deosebire de cataliza omogenă, la cataliza eterogenă reacția se produce la interfața a două faze diferite (catalizator și reactanți), de unde și numele de *cataliză prin contact*.

Un rol deosebit în cataliza eterogenă îl are suprafața catalizatorului. Chiar pereții unui vas pot avea de multe ori acest rol. De aceea, multe reacții care se produc în faza gazoasă nu sînt în realitate reacții omogene, ci catalize eterogene (catalize de perete).

Un exemplu de aplicare a catalizei eterogene este fabricarea acidului sulfuric „prin contact”, unde amestecul de bioxid de sulf și oxigen (din aer) este trecut peste un catalizator solid (de exemplu pentoxid de vanadiu) pentru obținerea trioxidului de sulf.

Se admite că, în principiu, cataliza eterogenă se produce în mai multe etape succesive :

- difuziunea moleculelor reactante către suprafața de contact;
- adsorbția substanțelor reactante (sub formă de strat monomolecular);
- reacția între moleculele adsorbite;
- desorbția de pe catalizator a produselor de reacție;
- difuzarea produselor de reacție de pe suprafață spre faza învecinată.

Vitezele cu care se produc aceste cinci etape sînt determinante pentru cataliză, deoarece cea mai lentă determină viteza întregului proces. Astfel, de exemplu, dacă desorbția produselor de reacție se desfășoară lent, înseamnă că între catalizator și moleculele respective există o mare afinitate, care, în anumite cazuri, poate duce la blocarea catalizatorului, chiar la întreruperea reacției.

Adsorbția pe catalizator se poate face fie prin forțe de natură fizică (forțe van der Waals), fie prin legături chimice între adsorbant și moleculele reactanților.

Primul tip de adsorbție are loc de obicei la temperatură joasă; la încălzire gazul se desorbe. La creșterea temperaturii poate avea loc o creștere a adsorbției prin legături chimice; cum acest proces necesită energie de activare, el se numește *adsorbție activată* sau *chimiosorbție*.

Cum în cataliza eterogenă, care are la bază un fenomen de adsorbție, suprafața catalizatorului are rol important, se urmărește să se mărească cît mai mult suprafața catalizatorului dispersîndu-l în stare foarte fină.

În afară de suprafața mare a catalizatorului, importanță deosebită are natura acestei suprafețe. Nu toată suprafața catalizatorului posedă o activitate uniformă, ci există puncte în care este concentrată activitatea catalizatorului, numite *centre active*. Natura exactă a centrelor

active nu este cunoscută; se pare însă că ea poate fi asociată cu orientarea unor mici cristale care alcătuiesc suprafața catalizatorului.

Și în cazul catalizei eterogene, cauza măririi vitezei de reacție este scăderea energiei de activare sub acțiunea catalizatorului. Datorită forțelor care acționează la suprafața catalizatorului, moleculele reactanților trec în forme mai reactive. În modul acesta se asigură formarea pe suprafața catalizatorului a produsului intermediar al reacției care trebuie să fie destul de reactiv ca să fie instabil.

Nu totdeauna amândoi reactanții trebuie să fie chimiosorbiți, ci numai unul. De exemplu, în reacțiile de hidrogenare, numai hidrogenul este chimiosorbit pe suprafața catalizatorului, în formă activă, astfel încît poate intra cu ușurință în reacțiile de hidrogenare.

Promotori. De multe ori, un amestec de doi catalizatori este mai eficace decît un singur catalizator. Asemenea amestecuri se numesc *catalizatori micști*. Acțiunea catalitică a unor catalizatori micști nu este egală cu suma acțiunilor componentelor. Apar fenomene noi, mai ales la limitele fazelor; aceste interfețe sînt locuri cu deosebită activitate. Catalizatorii micști au găsit multiple aplicații în tehnică.

Uneori activitatea unui catalizator poate fi mărită și prin adăugarea de urme de substanțe care singure nu au acțiune catalitică asupra substanțelor reactante sau sînt catalizatori slabi. De exemplu, cantități reduse de oxizi de potasiu și de aluminiu, adăugate oxidului de fier, îi măresc acestuia activitatea catalitică la prepararea amoniacului de sinteză. Aceste adaosuri, care, deși nu sînt catalizatori, măresc activitatea unui catalizator, adică sînt *promotori*, au de obicei rolul de a împiedica sinterizarea ¹⁾.

Activitatea unui catalizator poate scădea apreciabil, din cauza reducerii numărului centrelor active ca urmare a micșorării suprafeței la sinterizare. Aceasta este împiedicată de adaosurile la catalizator. Aceleași acțiuni o au și substanțele suport, adică substanțele cu suprafața mare pe care se depune catalizatorul într-o formă cît mai fin divizată; de exemplu platina pe azbest, gel de silice, kiselgur.

Inhibitori. În mod obișnuit, catalizatorii măresc viteza de reacție, adică produc o *cataliză pozitivă*. Însă, activitatea unui catalizator poate fi și *negativă*, în sensul că el poate micșora sau chiar anula viteza unei reacții. De exemplu, oxidarea unei soluții de sulfit de sodiu, care este accelerată de urme de săruri de cupru, este încetinită sau chiar oprită de urme de clorură stanică. Catalizatorii care încetinesc viteza unei reacții, adică produc o *cataliză negativă*, se numesc *inhibitori*.

Acțiunea inhibitorului se manifestă în sensul că intră în reacție cu unul din compușii intermediari care apar în cursul reacțiilor înlănțuite (*propagator de lanț*); în modul acesta, lanțul de reacție nu se mai poate dezvolta și reacția se oprește.

¹⁾ Prin sinterizare se înțelege un proces în care un material sub formă de pulbere, după ce a fost comprimat într-o masă solidă de particule mici, este încălzit la o temperatură sub temperatura de topire a unora sau tuturor pulberilor din amestec.

Există și substanțe care, sub formă de impurități, micșorează sensibil activitatea catalizatorului. Practica arată că sulful, arsenul etc. „otrăvesc” catalizatorii de platină, de nichel sau de alte metale, folosiți, de exemplu, la fabricarea acidului sulfuric de contact sau în reacțiile de hidrogenare. Acțiunea de otrăvire a acestor substanțe constă în adsorbția mai rapidă a moleculelor lor pe centrele active decât moleculele reactanților și desorbția mult mai lentă (sau chiar de loc), adică blocarea centrelor active ale catalizatorului, astfel încât substanțele reactante sînt împiedicate de a mai fi adsorbite. În modul acesta, catalizatorul își pierde cu timpul activitatea; se spune că este *otrăvit*.

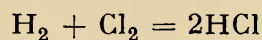
Importanța catalizatorilor. Numărul catalizatorilor este extrem de mare, iar acțiunea lor foarte variată. Folosind diferiți catalizatori, o reacție se poate desfășura diferit. Un exemplu de acțiune specifică (selectivă) a unor catalizatori îl prezintă reacția catalitică între oxidul de carbon și hidrogen: în prezența nichelului redus, la 250°C, rezultă metan; în prezența oxidului de zinc, la 300°C și 200 at, se produce alcool metilic, iar în prezența cobaltului se produce un amestec de diferite hidrocarburi, folosit drept carburant sintetic („sintol”).

În industria chimică, anorganică și organică, catalizatorii au o largă și multilaterală utilizare. Numărul lor este foarte mare, iar comportarea lor destul de variată. Există catalizatori adecvați pentru unele reacții, care însă nu dau rezultate mulțumitoare cînd sînt folosiți pentru alte reacții. Din cauza diversității comportării lor, catalizatorii nu pot fi riguros clasificați, iar alegerea celui mai potrivit catalizator pentru o reacție este o problemă de mare importanță, ținînd seamă de aplicațiile din ce în ce mai numeroase ale catalizei în industria chimică.

Și în organisme vii există substanțe cu acțiune catalitică; acestea sînt enzimele (fermenții). Ele au un rol deosebit de important pentru funcțiile vitale.

Reacții înlănțuite. De multe ori, reacțiile chimice se desfășoară în mai multe etape consecutive, unul din produsele de reacție a unei reacții devenind reactant pentru reacția următoare. Etapa cea mai lentă este determinantă pentru viteza întregii reacții. Un număr mare de asemenea reacții consecutive formează o *reacție înlănțuită*.

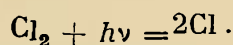
Un exemplu de reacție înlănțuită îl reprezintă sinteza acidului clorhidric :



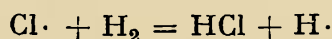
Un amestec echimolecular de hidrogen și de clor nu reacționează la întuneric și la temperatura obișnuită; însă, la lumină, reacția are loc, chiar cu explozie, dacă intensitatea luminii este mare.

Prima reacție care se produce este în acest caz o reacție fotochimică. (Prin *reacții fotochimice* se înțeleg reacțiile chimice care se produc sub influența radiațiilor din regiunea vizibilă și regiunea ultravioletă a spectrului, adică cu lungimi de undă de 2000—8000 Å.)

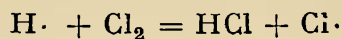
Cînd o cantitate de lumină cade asupra amestecului de clor și hidrogen, ea produce ruperea legăturii covalente dintre cei doi atomi de clor din moleculă și rezultă doi atomi de clor liberi ¹⁾ :



Atomii liberi sînt extrem de reactivi (deoarece conțin un orbital ocupat numai de un singur electron). Ei tind să se stabilizeze extrăgînd un atom de hidrogen din molecula acestuia :



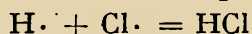
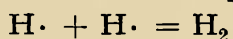
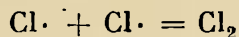
Rezultă o moleculă de acid clorhidric și un atom de hidrogen liber, care, la rîndul lui, intră în reacție cu o altă moleculă de clor, căreia îi extrage un atom ; rezultă o nouă moleculă de acid clorhidric și un alt atom de clor liber :



Acest atom de clor liber continuă mai departe reacția și, în modul acesta, prin intermediul atomilor liberi de clor și de hidrogen, se succed un număr foarte mare de reacții, adică se produce o *reacție înlanțuită*.

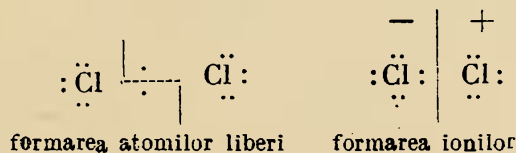
Așadar, o singură cantitate de lumină absorbită inițiază propagarea unui număr foarte mare de reacții. (În condiții speciale, la sinteza acidului clorhidric pot avea loc cîteva milioane de reacții de propagare.)

În principiu, lanțul de reacții ar trebui să fie neîntrerupt pînă la reacționarea tuturor moleculelor din amestec. În realitate, însă, aceste lanțuri sînt întrerupte din diferite cauze, cum ar fi prezența unor atomi ai altor substanțe ce pot reacționa cu atomii liberi formînd molecule stabile. De exemplu, în cazul amestecului de clor și hidrogen, dacă este prezent oxigenul, acesta se combină ușor cu atomii liberi de clor și de hidrogen și îi scoate astfel din reacție (are rol de inhibitor). Tot așa, lanțul de reacție poate fi întrerupt dacă cele două tipuri de atomi liberi se lovesc de un perete ; ei sînt reținuți acolo un timp, astfel încît alți atomi liberi sosiți ulterior se lovesc de ei, se combină și formează din nou molecule stabile :



Din aceste cauze, lungimea lanțului de reacții este mai mică și pentru ca tot amestecul să poată reacționa, adică pentru a se amorsa și alte lanțuri de reacție, mai este necesară o altă cantitate de energie (alte cuante).

¹⁾ Formarea atomilor liberi de clor prin ruperea legăturilor covalente din moleculă sub acțiunea luminii nu trebuie confundată cu formarea ionilor de clor :

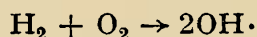


Prin urmare, la reacțiile înlănțuite se deosebesc : *reacția de inițiere* a lanțului, *reacțiile de propagare* și *reacțiile de întrerupere* a lanțului.

Reacțiile înlănțuite sînt foarte frecvente și au un rol important în multe procese chimice, îndeosebi în procesele de oxidare, respectiv în cazul aprinderilor și exploziilor.

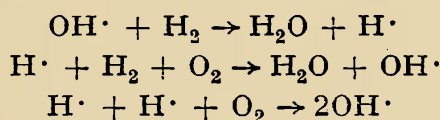
Explozia este o reacție exotermă, extrem de rapidă, datorită unor *ramificări ale lanțului de reacție*. Un exemplu îl prezintă reacția dintre hidrogen și oxigen la încălzirea amestecului cu o scînteie electrică sau flacără.

Se consideră că la început se combină hidrogenul cu oxigenul și formează radicali hidroxil liberi :

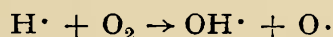


Radicalii liberi sînt molecule care la unul din atomi au un orbital ocupat numai de un singur electron. Ei au deci caracter de atomi liberi (desprinși din molecule) și, ca și aceștia, sînt neutri din punct de vedere electric (deosebindu-se de ioni, care au sarcină electrică). Radicalii liberi sînt foarte reactivi. Stabilizarea lor se face de obicei prin extragerea unui atom dintr-o moleculă.

Radicalii liberi $\text{OH}\cdot$ generați inițiază apoi lanțul de reacții :



în care radicalul hidroxil este succesiv distrus și regenerat. Pînă la circa 450°C se formează numai ca atomi liberi, atomi de hidrogen. La temperaturi mai înalte se formează și atomi de oxigen liberi :



care și ei pot continua lanțul. Această ramificare a lanțului de reacție duce la o explozie. La explozie, reacția se propagă cu o viteză de mai mulți metri pe secundă. (În realitate, combinarea hidrogenului cu oxigenul este o reacție mult mai complexă ; se pare că au loc mult mai multe reacții simultane și consecutive.)

Din cele arătate se pot deduce următoarele :

— *Reacția de inițiere*, care generează atomi liberi sau radicali liberi, este o reacție endotermă (ea necesită energie din afară, de exemplu termică sau fotochimică). De multe ori, pentru a iniția o reacție înlănțuită, se mai adaugă în amestecul reactant o substanță care se descompune în radicali liberi la o temperatură mai joasă decît reactanții. Asemenea substanțe (*promotori de reacție înlănțuită*) se folosesc mult în practică, mai ales în chimia organică.

— *Reacțiile de propagare* sînt reacții exoterme ; numărul lor, adică lungimea lanțului de reacție, depinde de raportul dintre viteza reacției de inițiere și viteza reacției de întrerupere.

— *Reacțiile de întrerupere a lanțului* sînt reacții în care dispar atomii sau radicalii liberi. Aceasta se poate realiza prin combinarea între ei a doi atomi (sau radicali) liberi, fie în fază gazoasă, fie pe un perete.

Uneori se adaugă substanțe care se pot combina cu atomii sau cu radicalii liberi, dând molecule stabile, care nu mai propagă un lanț de reacție. (Asemenea substanțe sînt *inhibitori de reacții înlanțuite*.)

Cînd numărul reacțiilor de inițiere, în unitatea de timp, este egal cu numărul reacțiilor de întrerupere, reacția se desfășoară liniștit; viteza de reacție este finită și dependentă de lungimea lanțului. (Asemenea lanțuri de reacții se numesc *stationare*.)

Cînd numărul reacțiilor de inițiere, în unitatea de timp, este mai mare decît numărul reacțiilor de întrerupere, viteza crește foarte repede pînă se produce explozia. (În acest caz *lanțurile de reacție sînt nestationare*.)

Unul dintre rezultatele lanțurilor nestationare este fenomenul de *limite de explozie*, descoperit, în mod independent, de N. Semenov (1927) și C.N. Hinshelwood (1928). În unele procese, cum este combinarea hidrogenului cu oxigenul, viteza de reacție crește continuu cu creșterea presiunii, datorită creșterii concomitente a concentrației pînă cînd la un moment dat (*limita inferioară de explozie*), viteza de reacție este așa de mare încît reacția devine explozivă. Acest fenomen persistă într-un domeniu de presiune. La o altă presiune însă (*limita superioară de explozie*), viteza descrește brusc și reacția se desfășoară în mod obișnuit. Explicația constă în faptul că, în anumite limite de presiune, mecanismul reacției este cel al unor lanțuri nestationare. La presiuni mai joase de aceste limite, lanțurile sînt întrerupte datorită unor reacții de perete, iar la presiuni mai înalte, lanțurile de reacții sînt întrerupte prin ciocniri între ele în interiorul gazului. De exemplu, pentru amestecul de hidrogen și oxigen, la temperatura de 500°C, limitele de explozie sînt 3—4 mm Hg (limita inferioară) și 25 mm Hg (limita superioară).

OXIDAREA ȘI REDUCEREA

Număr de oxidare. Noțiunea de transfer de electroni, caracteristică combinațiilor ionice, poate fi lărgită încît să devină valabilă și în cazul altor substanțe; pentru aceasta trebuie să se introducă noțiunea de număr de oxidare.

Inițial, prin *număr de oxidare* s-a înțeles numărul de electroni ce trebuie dați unui cation ca să neutralizeze sarcina acestuia. Noțiunea a fost extinsă apoi la anioni prin atribuirea unor numere de oxidare negative. Ulterior ea a fost extinsă și mai mult, întîi la toți atomii și radicalii uniți prin legături electrovalente și apoi la compuşii covalenți în care perechea de electroni este distribuită în mod egal.

De multe ori, pentru aceeași noțiune se mai folosește și termenul de *stare de oxidare*.

Numărul de oxidare este o noțiune arbitrară, care folosește însă la stabilirea, în mod simplu, a valențelor elementelor dintr-o combinație, mai ales în cazul combinațiilor cu legături covalente.

Pentru a atribui atomilor unei substanțe un număr de oxidare se ține seamă de următoarele reguli generale:

1. Numărul de oxidare al atomilor din substanțe simple este zero.

Astfel, hidrogenul sau oxigenul are numărul de oxidare zero: $\overset{0}{\text{H}}_2$; $\overset{0}{\text{O}}_2$.

2. Numărul de oxidare al unui ion monoatomic dintr-un compus ionic este egal cu sarcina sa electrică. Astfel, în clorura de sodiu, sodiul are numărul de oxidare $+1$, iar clorul are numărul de oxidare -1 : $\overset{+1}{\text{Na}}\overset{-1}{\text{Cl}}$; tot așa, în clorura de magneziu, magneziul are numărul de oxidare $+2$: $\overset{+2}{\text{Mg}}(\overset{-1}{\text{Cl}})_2$

3. Numărul de oxidare al fiecărui atom dintr-un compus covalent este egal cu sarcina care ar rămîne la atom cînd perechea de electroni comuni între doi atomi ar aparține complet atomului mai electronegativ.

În combinațiile cu nemetale, hidrogenul are numărul de oxidare $+1$, adică perechea de electroni comuni este considerată deplasată la atomul de care este legat hidrogenul; de exemplu, în acidul clorhidric, $\overset{+1-1}{\text{HCl}}$, sau în amoniac, $\overset{-3+1}{\text{N(H)}_3}$. În combinațiile cu metale, hidrogenul are numărul de oxidare -1 ; de exemplu în hidrura de litiu, $\overset{+1-1}{\text{LiH}}$.

Oxigenul are numărul de oxidare -2 (fiind cel mai electronegativ element după fluor, care are numărul de oxidare -1), adică perechea de electroni comuni între atomul de oxigen și atomul de alt element, de care este legat covalent, este considerată deplasată la atomul de oxigen; de exemplu, în trioxidul de sulf, $\overset{+6-2}{\text{S(O)}_3}$ sau în oxidul de aluminiu $\overset{+3}{\text{(Al)}}_2\overset{-2}{\text{(O)}}_3$.

La celelalte elemente, sensul de deplasare a electronilor se consideră de la elementul cu numărul atomic mai mic către elementul cu numărul atomic mai mare (în perioadele și grupele principale ale sistemului periodic); de exemplu, la clorura de sulf perechea de electroni comuni este mai mult atrasă de atomul de clor, care urmează sulfului în perioadă, $\overset{+2-1}{\text{S(Cl)}}_2$, pe cînd în pentasulfură de fosfor, electronii sînt deplasați la sulf, acesta avînd numărul de ordine mai mare decît fosforul, $\overset{+5-2}{\text{(P)}}_2\text{(S)}_5$.

4. Numărul de oxidare al unui element (sau al unui radical) dintr-o combinație poate fi calculat din numerele de oxidare atribuite celorlalte elemente din combinație. De exemplu, pentru stabilirea numărului de oxidare al ionului permanganat, $[\text{MnO}_4]$, se ține seamă că manganul are numărul de oxidare $+7$, iar oxigenul are numărul de oxidare -2 . Din suma algebrică a numerelor de oxidare ale atomilor componenți $(+7) + 4(-2) = -1$, rezultă că numărul de oxidare al ionului permanganat este $\overset{+7}{\text{Mn}}\overset{-2}{\text{(O)}}_4]^-$.

Se observă că noțiunea de număr de oxidare se suprapune cu valența —, la legături electrovalente, fiind egal cu numărul electronilor cedăți sau acceptați, iar la legături covalente polare, cu numărul electronilor participanți —, sau cel puțin cu valența formală din diferite combinații. Ea ajută la explicarea reacțiilor de oxido-reducere și la stabilirea coeficienților ecuațiilor respective.

Oxidarea. În sensul mai vechi, prin oxidare se înțelege fenomenul de combinare a unei substanțe cu oxigenul. Astfel, cînd staniul, fosforul, fierul, hidrogenul etc. ard, adică se combină cu oxigenul, se spune că are loc *oxidarea* lor. Tot așa, fenomenul invers, adică îndepărtarea atomilor de oxigen (sau micșorarea numărului lor) din molecula unei substanțe compuse, sau chiar adiția hidrogenului la o substanță, se numește *reducere*.

Noțiunile de oxidare și reducere, drept acceptare și cedare de oxigen, s-au lărgit cu timpul. Astfel, s-a numit oxidare nu numai procesul de combinare directă a unei substanțe cu oxigenul, ci și procesul de scoatere a hidrogenului dintr-o combinație (ținînd seamă că aceasta se produce de cele mai multe ori sub acțiunea oxigenului). Tot așa s-a numit reducere

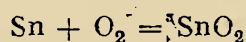
nu numai procesul scoaterii oxigenului dintr-o combinație, ci și procesul de combinare directă a unei substanțe cu hidrogenul. În acest sens reacția fundamentală :



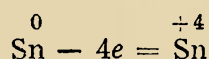
poate fi considerată atât ca o oxidare a hidrogenului, cât și ca o reducere a oxigenului.

Mai târziu, noțiunile de oxidare și reducere s-au lărgit și mai mult, extinzându-se și asupra proceselor la care nu participă hidrogenul sau oxigenul, dar care din punct de vedere electronic se aseamănă cu acestea.

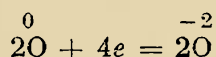
Cercetînd reacția de combinare a staniului cu oxigenul :



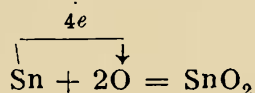
din punct de vedere electronic, se observă că în partea stîngă a ecuației, staniul se găsește sub formă de atom, adică neutru din punct de vedere electric, pe cînd în partea dreaptă a ecuației, el are numărul de oxidare +4. Aceasta înseamnă că se poate considera că în cursul reacției de oxidare atomul de staniu a cedat pentru electroni :



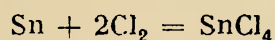
Oxigenul, în partea stîngă a ecuației, se găsește de asemenea sub formă neutră, pe cînd în partea stîngă a ecuației, el are numărul de oxidare -2. Prin urmare, se poate considera că, în cursul reacției, cei doi atomi de oxigen au acceptat patru electroni (cedați de atomul de staniu) :



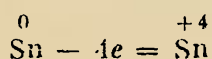
De aci rezultă că oxidarea staniului constă în trecerea a patru electroni de la atomul de staniu la cei doi atomi de oxigen, ceea ce se poate reprezenta schematic :



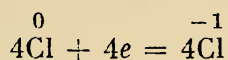
Acești electroni pot fi acceptați însă și de alte elemente decît oxigenul. Astfel, staniul, fosforul, fierul, hidrogenul, ard nu numai în oxigen, ci și în clor. Studiind aceste reacții, se constată că la baza lor există același proces ca la procesele de ardere a elementelor în oxigen. De exemplu, cercetînd reacția de combinare a staniului cu clorul :



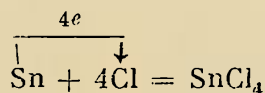
se observă că în cursul reacției staniul a trecut de la numărul de oxidare 0 la numărul de oxidare +4 :



iar clorul a trecut de la numărul de oxidare 0 la numărul de oxidare -1 , adică a acceptat electroni (cedați de atomul de staniu):



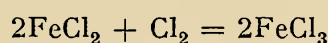
De aici rezultă că reacția dintre staniu și clor constă în trecerea a patru electroni de la atomul de staniu la cei patru atomi de clor, ceea ce se poate reprezenta schematic:



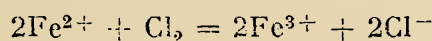
Deci, când staniul se combină cu oxigenul și formează bioxidul de staniu, sau când se combină cu clorul și formează tetraclorură de staniu, la baza acestor reacții există același proces electronic: o cedare de electroni.

Așadar, *din punct de vedere electronic, oxidarea este definită drept un proces prin care un atom cedează electroni unui alt atom.*

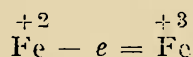
În lumina acestei concepții, noțiunea de oxidare se extinde asupra tuturor reacțiilor la care prin cedare de electroni crește gradul de oxidare al atomului unui element. De exemplu, la trecerea clorurii feroase în clorură ferică:



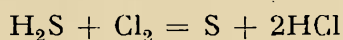
fierul se oxidează deoarece ionul feros, Fe^{2+} , cedează un electron pentru a trece în ionul feric, Fe^{3+} , adică își mărește numărul de oxidare de la $+2$ la $+3$:



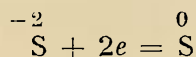
respectiv:



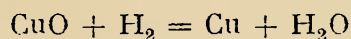
Tot așa, la reacția dintre hidrogenul sulfurat și clor:



sulfurul se oxidează, deoarece sulfurul din hidrogenul sulfurat, prin cedarea a doi electroni, trece în sulf liber, adică schimbă numărul de oxidare de la -2 la 0 :



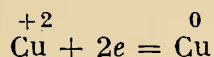
Reducerea. Reducerea este procesul invers oxidării și are loc când o substanță cedează oxigen. De exemplu, când prin acțiunea hidrogenului, la cald, asupra oxidului de cupru se obține cupru și apă:



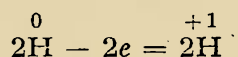
înseamnă că oxidul de cupru a fost redus la cupru metalic.

Cercetînd această reacție din punct de vedere electronic, se constată că în partea stîngă a ecuației cuprul are numărul de oxidare $+2$.

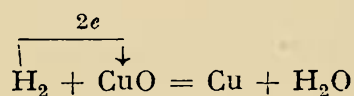
iar în partea dreaptă, se găsește sub formă de atom (are numărul de oxidare 0); deci, în cursul reacției el a acceptat doi electroni:



Hidrogenul, în partea stângă a ecuației este neutru din punct de vedere electronic (are numărul de oxidare 0), iar în partea dreaptă are numărul de oxidare +1:

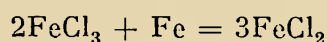


ceea ce înseamnă că, în cursul reacției, cedează electroni cuprului:

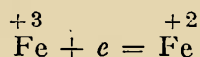


De aici rezultă că reducerea cuprului din oxidul de cupru înseamnă acceptarea de electroni de către cupru.

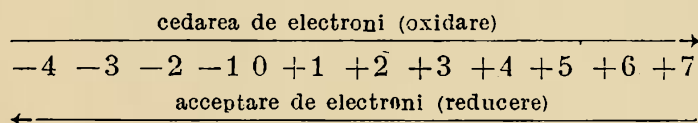
Noțiunea de reducere în sens electronic poate fi extinsă asupra tuturor reacțiilor în care un atom sau un ion acceptă electroni. Astfel, există reacții în care nu are loc o cedare de oxigen, dar care sînt analoge acestor reacții. De exemplu, în reacția de reducere a clorurii ferice cu fier:



clorura ferică trecînd în clorură feroasă, valența fierului s-a schimbat de la +3 la +2 prin acceptarea unui electron:

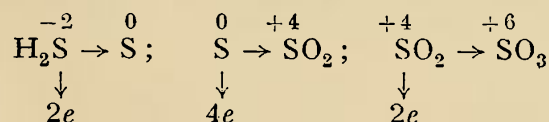


Din punct de vedere electronic reiese clar că reducerea este procesul invers oxidării:

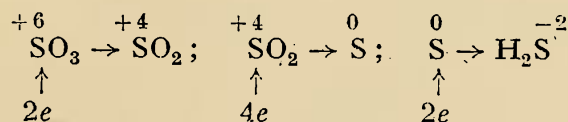


Ca exemplu se arată schimbarea gradului de oxidare al sulfurii

a) oxidarea sulfurii:



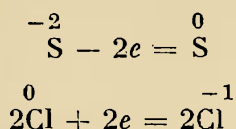
b) reducerea sulfurii:



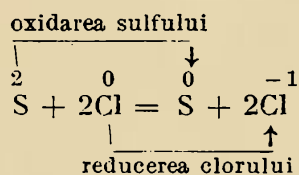
Relația dintre oxidare și reducere. Totdeauna, cînd într-un proces chimic un atom acceptă electroni trebuie să existe un alt atom care să-i cedeze acești electroni, și invers, un atom poate ceda electroni numai atunci cînd există alt atom care să-i accepte. De aceea, orice proces de oxidare este legat de un proces de reducere, și invers. De exemplu, în reacția dintre hidrogenul sulfurat și clor :



în partea stîngă a egalității sulfurul are numărul de oxidare -2 , iar în cea dreaptă, numărul de oxidare 0 ; în cursul reacției, ionul de sulf a cedat doi electroni. Clorul, în partea stîngă a egalității, are numărul de oxidare 0 , iar în partea dreaptă are numărul de oxidare -1 ; în cursul reacției cei doi atomi de clor au acceptat cei doi electroni cedați de sulf :



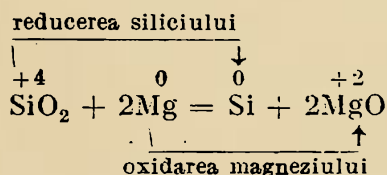
Prin urmare, sulfurul se oxidează, iar clorul se reduce :



Deci nu se poate vorbi numai de o reacție de oxidare sau numai de o reacție de reducere, ci de o *reacție de oxido-reducere (reacție redox)*. Fenomenul comun oxidării și reducerii este un singur proces electronic, *un transfer de electroni*. Cînd se urmărește obținerea unui produs principal prin oxidare, iar reducerea are loc ca reacție secundară, procesul se obișnuiește a se numi oxidare ; la fel cînd produsul principal se obține prin reducere, iar oxidarea are rol de reacție secundară, fenomenul se numește reducere.

Substanța (molecula, atomul sau ionul) care în procesul reacției acceptă oxigen sau cedează electroni se numește *agent de reducere, substanță reducătoare sau reducător*, iar substanța care cedează oxigen sau acceptă electroni se numește *agent de oxidare, substanță oxidantă sau oxidant*.

De exemplu în reacția :

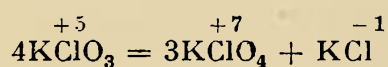


SiO_2 este oxidantul, iar Mg reducătorul.

Oxidanti importanți, în afară de oxigen, mai sînt : apa oxigenată, H_2O_2 , peroxizii, clorul, bromul, hipocloritul de sodiu, NaClO , sau de po-

tasiu, KClO , clorura de var, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, anhidrida cromică, CrO_3 , bicromatul de potasiu $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, permanganatul de potasiu, KMnO_4 , acidul azotic concentrat, HNO_3 , cum și diferiți azotați și clorați. Reducători importanți sînt: carbonul (sub formă de cocs sau cărbune), oxidul de carbon, hidrogenul, unele metale ca: sodiu, potasiu, magneziu, aluminiu, fier etc.

Uneori, dintr-un compus care conține un element cu un grad de oxidare se formează două combinații, dintre care una conține elementul respectiv la un grad de oxidare mai mare, iar cealaltă îl conține la un grad de oxidare mai mic. De exemplu, cloratul de potasiu, KClO_3 , prin încălzire se transformă într-un amestec de perclorat de potasiu, KClO_4 , și clorură de potasiu, KCl :



Un asemenea proces, în care un atom trece de la o stare de oxidare în stări de oxidare diferite, este o oxido-reducere, deoarece poate fi considerat drept oxidare a unei părți ¹⁾ dintr-un element de către cealaltă parte a aceluiași element, care în acest timp este redus (în cazul de față, clorul).

Ecuatii de oxido-reducere. O ecuație de oxido-reducere reprezintă un caz special al ecuațiilor chimice generale. Pentru a stabili coeficienții unei asemenea ecuații trebuie cunoscuți atît reactanții cît și produsele de reacție rezultate, cu numerele lor de oxidare, cum și variația corectă a numărului de oxidare în cursul reacției.

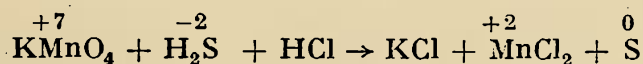
Exemplul 1. Stabilirea ecuației de oxido-reducere la oxidarea hidrogenului sulfurat de către permanganatul de potasiu, în soluție clorhidrică.

Stabilirea ecuației se face după cum urmează:

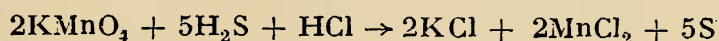
1. Se stabilește scheletul ecuației: se scriu la stînga reactanții, iar la dreapta, produsele de reacție:



2. Se indică elementele ale căror atomi își schimbă numărul de oxidare în timpul reacției, respectiv oxidantul și reducătorul, și se notează numărul de oxidare deasupra elementului respectiv, adică în exemplul considerat, manganul, care își schimbă numărul de oxidare de la +7 la +2, prin acceptare de electroni (reducere), și sulful, care își schimbă numărul de oxidare de la -2 la 0, prin cedare de electroni (oxidare):



3. Deoarece toți electronii cedați de reducător sînt acceptați de oxidant, se determină cel mai mic multiplu comun între numărul de electroni cedați de reducător și numărul de electroni acceptați de oxidant; din valorile obținute se pot afla coeficienții formulelor care conțin elementele ale căror atomi își schimbă numărul de oxidare. În cazul reacției de mai sus, un atom de sulf cedează doi electroni, iar un atom de mangan necesită cinci electroni. Deci sînt necesari cinci atomi de sulf care să cedeze electronii pentru doi atomi de mangan:

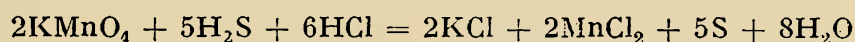


¹⁾ O reacție ionică de autooxidare în care o singură specie ionică trece, prin acceptare și cedare de electroni, în alte două (sau mai multe) specii se numește *disproporționare*.

4. Se determină numărul de molecule de acid clorhidric necesare pentru a reacționa cu cei doi atomi de potasiu și cei doi atomi de mangan : $2 + (2 \cdot 2) = 6$. Această cifră, 6, este coeficientul pentru acidul clorhidric :

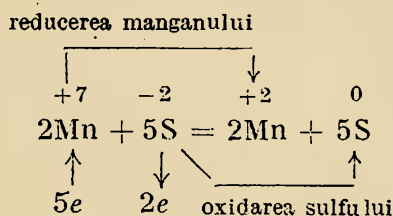


5. Se verifică dacă numărul atomilor fiecărui element este egal în ambii membri ai ecuației. Se constată că în această reacție, în partea stângă a ecuației există un exces de 16 atomi de hidrogen și opt atomi de oxigen din care s-au format opt molecule de apă, ceea ce notează în dreapta semnul egalității :



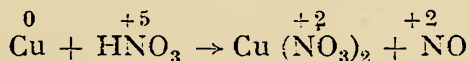
Observație. În mod obișnuit nu se scriu însă toate fazele arătate desfășurat, ci se scrie ecuația calculată direct sau cel mult cu ajutorul formulelor etapei a treia.

Electronic, reacția de oxido-reducere se scrie :

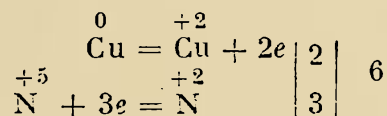


Exemplul 2. Stabilirea ecuației de oxido-reducere la oxidarea cuprului de către acidul azotic.

Pentru scrierea ecuației se procedează astfel : după stabilirea scheletului reacției se notează numărul de oxidare al oxidantului (azotul din acidul azotic) și al reducătorului (cuprul) :

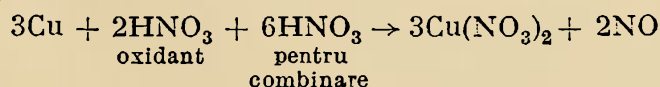


Atomul de cupru trecând în ionul Cu^{2+} cedează doi electroni, iar o parte din azotul acidului azotic trecând în monoxid de azot își micșorează numărul de oxidare de la +5 la +2, adică acceptă trei electroni. Se determină cel mai mic multiplu comun între numărul de electroni cedați de cupru și numărul de electroni acceptați de azot (care este 6) :

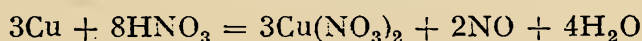


Deci, trei atomi de cupru pot ceda cei șase electroni necesari pentru a reduce două molecule de acid azotic.

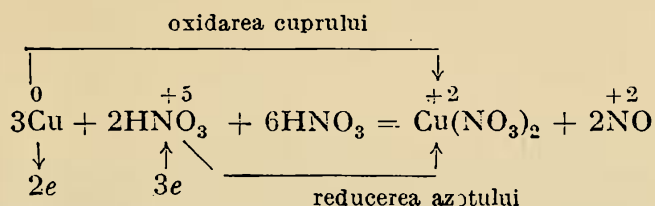
Pentru a se combina cu cuprul, mai sînt necesare cîte două molecule de acid azotic pentru fiecare ion de cupru, adică în plus încă șase molecule de acid azotic (care nu acționează ca oxidant) :



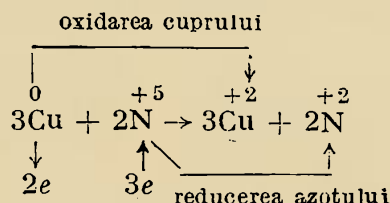
Ținînd seamă că cei opt atomi de hidrogen și patru atomi de oxigen din substanțele existente în partea stîngă a ecuației formează patru molecule de apă, forma definitivă a ecuației este :



Electronic, reacția de oxido-reducere se scrie :



sau, mai simplu :



Echivalent de oxidare, echivalent de reducere. Capacitatea oxidantă a unui oxidant, respectiv capacitatea reducătoare a unui reducător, este determinată de numărul de electroni care intervin la reducere sau oxidare. *Cantitatea de substanță care poate accepta sau elibera un electron* (un mol de electroni ¹⁾ *reprezintă echivalentul de oxidare, respectiv echivalentul de reducere al substanței.* Exprimat în grame, el reprezintă *echivalentul-gram* al substanței respective. Astfel, un echivalent-gram al permanganatului de potasiu, când este agent de oxidare în soluție acidă, este, conform reacției de oxido-reducere respective : $158,03 : 5 = 31,6 \text{ g}$.

¹⁾ Un mol de electroni înseamnă, în lumina concepțiilor moderne, numărul lui Avogadro.

REGULA FAZELOR

Regula fazelor. După cum s-a arătat, condițiile de echilibru chimic sînt redată de legea acțiunii maselor și de constanta de echilibru. În cazul echilibrelor fizice, condițiile de echilibru într-un sistem de faze sînt redată în forma unei generalizări cunoscute sub denumirea de *regula (legea) fazelor*. Această regulă, dedusă teoretic de *J.W. Gibbs* (1876), stabilește o relație între numărul fazelor, numărul componentelor și numărul gradelor de libertate dintr-un sistem de echilibru.

Prin fază se înțelege orice parte omogenă și distinctă din punct de vedere fizic a unui sistem, care este separată de alte părți ale sistemului prin suprafețe de separație definite. Gheața, apa și vaporii de apă, care fiecare în parte sînt omogene și distincte din punct de vedere fizic, reprezintă trei faze; între ele există suprafețe de separație definite, la care proprietățile fizice ale substanței se schimbă brusc. În general, orice solid constituie o fază separată, indiferent dacă este alcătuit din o substanță sau dintr-o soluție solidă. Tot așa, un strat lichid, indiferent dacă este un lichid pur sau un amestec de lichide miscibile între ele, constituie o fază. Două straturi lichide, fiind separate între ele printr-o suprafață, alcătuiesc două faze. Un gaz sau un amestec de gaze, reprezentînd un sistem omogen, fără suprafețe de separație, formează o fază.

Prin numărul de componente se înțelege cel mai mic număr de constituenți chimici independenți cu ajutorul cărora se poate exprima compoziția oricărei faze posibile. De exemplu, la sistemul apă, există un singur component, prin care se poate exprima compoziția fiecărei faze, și anume H_2O . Orice sistem alcătuit dintr-o singură specie chimică formează un sistem *mono-component*. Soluția unei sări în apă formează un sistem de două componente (*bicomponent*). Astfel, la soluția de clorură de sodiu în apă, componentele sînt NaCl și H_2O .

Numărul gradelor de libertate ale unui sistem reprezintă numărul factorilor variabili (parametrilor), — temperatura, presiunea, concentrația, —

care se pot modifica fără a schimba echilibrul sistemului (adică numărul și natura fazelor din sistem).

După numărul gradelor de libertate, sistemele sînt: *monovariante, bivariate* etc.

Regula fazelor arată că numărul fazelor prezente la echilibrul (F) este legat de numărul componentelor (C) și de numărul gradeilor de libertate (L), prin relația:

$$F = C - L + 2^1),$$

respectiv:

$$F + L = C + 2,$$

adică la echilibru, suma fazelor și a gradelor de libertate este egală cu numărul componentelor plus doi.

Natura legii fazelor poate fi dedusă din exemple simple.

Un dispozitiv format dintr-un cilindru în care se poate deplasa un piston, în vederea modificării presiunii (fig. 81) este introdus într-un termostat pentru a se putea varia temperatura. În cilindru există apă.

Cînd apa este lichidă (fig. 81, *a*) se pot modifica concomitent atât presiunea cît și temperatura (există două grade de libertate, adică sistemul este bivariant). Astfel, apa poate fi menținută în stare lichidă la orice presiune, la temperaturi cuprinse între punctul ei de solidificare și punctul ei de fierbere.

Dacă coexistă două faze, — apă și vapori (fig. 81, *b*), — presiunea este determinată numai de temperatură (există un singur grad de libertate, adică sistemul este monovariant). Astfel, apa este în echilibru cu vaporii de apă la o anumită temperatură, la o presiune definită (presiune de vapori).

Cînd toate cele trei faze ale apei, — apa, gheața și vaporii, — sînt în echilibru (fig. 81, *c*), temperatura și presiunea sînt riguros fixe (nu mai există grade de libertate, adică sistemul este invariant). Această condiție este realizată la așa-numitul *punct triplu*, căruia îi corespunde temperatura de $0,0075^\circ\text{C}$ și presiunea de $4,58\text{ mm Hg}$.

Diagrame de echilibru. Condițiile de echilibru dintre diferite faze pot fi reprezentate grafic. Diagramele care ilustrează condițiile de echilibru între diferite forme sau faze ale unei substanțe se numesc *diagrame de faze sau diagrame de echilibru*. În fig. 82 se arată diagrama de faze în cazul apei (diagrama de stare a apei).

În diagrama cu coordonate temperatură-presiune, curba OA reprezintă variația presiunii de vapori a apei lichide cu temperatura²⁾; curba OB reprezintă variația presiunii de vapori a apei solide (gheții) cu temperatura; curba OC reprezintă dependența punctului de topire de presiunea exterioară. Panta ei depinde în ce măsură la crește-

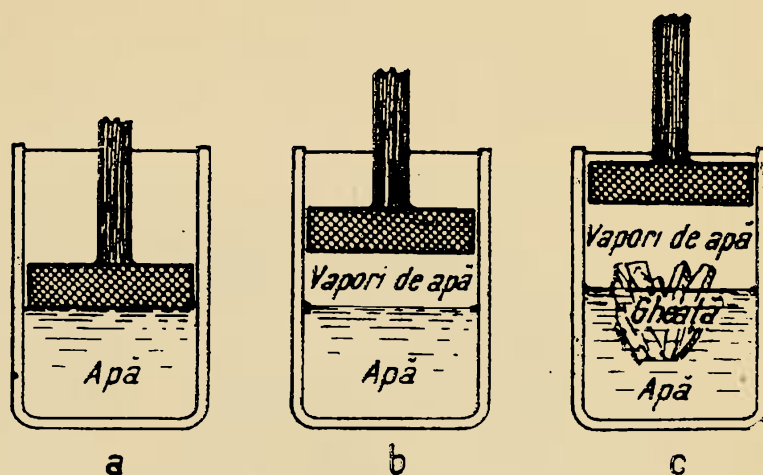


Fig. 81. Ilustrarea legii fazelor:

a — un component, o fază, două grade de libertate; *b* — un component, două faze, un grad de libertate; *c* — un component, trei faze, zero grade de libertate.

¹⁾ "2" reprezintă cele două variabile exterioare: presiunea și temperatura.

²⁾ v. „Presiunea de vapori”.

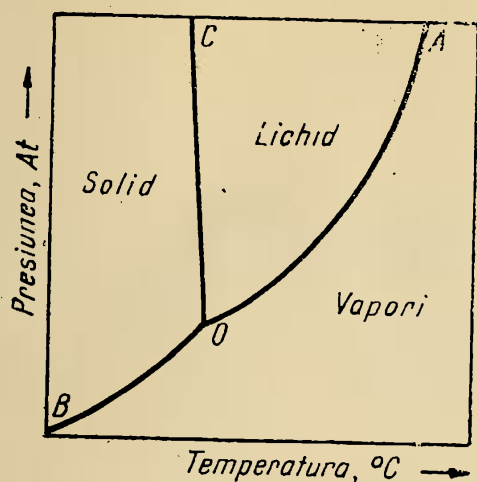


Fig. 82. Diagrama echilibrului de faze la apă.

rea presiunii, temperatura de solidificare a substanței respective scade sau se mărește (după cum faza solidă are volum specific mai mare sau mai mic decât faza lichidă). În cazul apei, înclinarea curbei spre stînga arată că prin creșterea presiunii exterioare, punctul de solidificare este micșorat. Aceste trei curbe împart diagrama în domeniile corespunzătoare uneia din stările de agregare a apei (gheață, apă lichidă, vaporii). Curbele corespund echilibrului dintre câte două faze: lichid-vapori (curba OA), gheață-vapori (curba OB) și gheață-lichid (curba OC). Punctul O corespunde condițiilor de echilibru dintre cele trei faze; este *punctul triplu*.

Dacă un lichid este răcit în anumite condiții, temperatura lui poate să scadă sub punctul lui de solidificare, fără ca să se producă apariția fazei solide; lichidul este *subrăcit*. Sistemul respectiv este în *echilibru metastabil*, adică într-un echilibru mai puțin stabil la temperatura respectivă; la introducerea unei mici cantități de solid (fază stabilă) are loc imediat separarea fazei solide, adică echilibrul din metastabil devine stabil.

Concluziile trase din diagrama de faze concordă cu legea fazelor

Cînd sistemul este alcătuit de o fază (gheață, apă sau vaporii), el este reprezentat printr-o suprafață. În acest caz există două grade de libertate: $C = 1$; $F = 1$; deci $L = 2$, adică sistemul este *bivariant*. Pentru definirea condiției sistemului se pot varia, în anumite limite, atât temperatura cât și presiunea. Astfel, la o anumită presiune, temperatura apei lichide poate fi variată în anumite limite, fără să apară o fază nouă sau să se modifice natura fazei existente.

Cînd sistemul este alcătuit din două faze în echilibru condițiile trebuie să corespundă unui punct pe una din curbele OA, OB, OC. În acest caz există un grad de libertate: $C = 1$; $F = 2$, deci $L = 1$, adică sistemul este *monovariant*. Pentru definirea condiției sistemului se poate varia, în anumite limite, fie temperatura fie presiunea, unul dintre parametri variind în concordanță cu variația celuilalt.

Cînd sistemul este alcătuit din trei faze în echilibru, condițiile trebuie să corespundă unui singur punct. În acest caz nu există nici un grad de libertate: $C = 1$, $F = 3$, deci $L = 0$, adică sistemul este *invariant*. Echilibrul între cele trei faze există numai la o anumită temperatură și la o anumită presiune (punctul triplu).

Temperatura la punctul triplu este mai mare decât 0°C . Deoarece creșterea presiunii micșorează temperatura de solidificare a apei cu $0,0075^{\circ}\text{C}$ pentru fiecare 1 At, înseamnă că micșorarea presiunii de vaporii

de la 760 mm Hg la 4,6 mm Hg va ridica temperatura de solidificare a apei cu aproape $0,0075^{\circ}\text{C}$.

Dacă la o substanță apar mai multe faze din cauza diferitelor forme cristaline, atunci se observă mai multe puncte triple. Un exemplu îl prezintă sulful, care poate cristaliza în sistemul rhombic și în sistemul monoclinic. Diagrama de faze a sulfului este reprezentată schematic în fig. 83. În această diagramă, AB este curba presiunii de vapori a cristalelor rhombice; BC este curba presiunii de vapori a cristalelor monoclinice, B fiind temperatura de tranziție, la presiunea egală cu presiunea atmosferică; BF este curba variației cu presiunea a punctului de tranziție între cele două forme cristaline; CF indică condițiile de echilibru între sulful monoclinic și vapori.

Curbele BE , EC și EF reprezintă echilibre metastabile. Astfel BE este curba presiunii de vapori metastabile pentru sistemul rhombic, atunci când substanța este încălzită rapid peste temperatura de tranziție; EC este curba presiunii de vapori metastabile a lichidului (care se continuă cu curba CD a presiunii de vapori stabile pentru forma lichidă); EF este curba condițiilor echilibrului metastabil între sulful rhombic și forma lichidă (care se continuă cu curba FG reprezentând echilibrul stabil între cele două faze ale sulfului).

Cele patru faze ale sulfului, — sulful rhombic solid, sulful monoclinic solid, lichid și vapori, — ocupă fiecare o regiune în diagrama de echilibru. O singură fază este un sistem bivariant ($C=1$; $F=1$; deci $L=2$); în acest caz starea exactă a sistemului este definită de temperatură și de presiune.

Condițiile de echilibru dintre două faze sînt reprezentate de șase curbe: $AB(E)$ — rhombic, vapori; BC — monoclinic, vapori; $(E)CD$ — lichid, vapori; BF — rhombic, monoclinic; $(E)FG$ — rhombic, lichid; CF — monoclinic, lichid. Deoarece $C=1$; $F=2$; deci $L=1$, sînt șase sisteme monovariante. Starea sistemului este definită exact, cînd, pe lângă natura celor două faze care sînt în echilibru, se specifică temperatura sau presiunea.

Sistemul prezintă și patru puncte triple, la care trei faze sînt în echilibru: B — rhombic, monoclinic, vapori; C — monoclinic lichid, vapori; E — rhombic, lichid, vapori; F — rhombic, monoclinic, lichid. Pentru aceste puncte $C=1$; $F=3$; deci $L=0$, ceea ce înseamnă că ele sînt invariante.

Dacă sulful rhombic este încălzit repede, astfel încît să nu treacă în forma monoclinică, diagrama de faze este formată de curbele AE , ED și EG , cu punctul triplu E .

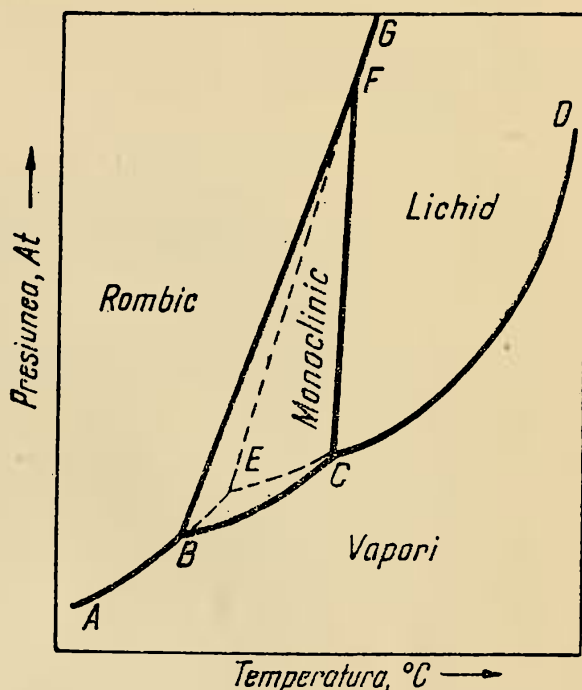


Fig. 83. Diagrama echilibrului de faze la sulf.

SOLUȚII

Dizolvarea. O soluție este un amestec omogen format din două sau mai multe componente ale căror proporții pot fi variate. Se obișnuiește să se numească *dizolvent* sau *solvent* componentul prezent în exces (cu fracție molară mai mare) iar celălalt component, *substanța dizolvată* sau *solut*. De exemplu, la o soluție de clorură de sodiu în apă, clorura de sodiu este substanța dizolvată, iar apa dizolventul.

Noțiunea de soluție nu este limitată la o anumită stare fizică a substanțelor. Pot exista soluții de gaze în gaze, de gaze în lichide, de gaze în solide; soluții de lichide în lichide sau de lichide în solide; soluții de solide în lichide sau de solide în solide. De exemplu, apele gazoase sînt soluții de bioxid de carbon în apă; aliajele sînt soluții de solide în solide.

Cel mai răspîndit dizolvent este apa. Ea poate dizolva substanțe solide, lichide și gazoase. Nu există substanță care să fie complet insolubilă în apă. Chiar ghipsul sau marmura, care par solubile, se dizolvă în apă, însă extrem de puțin. Alți dizolvanți uzuali sînt: benzina, alcoolul etilic, eterul etilic etc.

Substanțele se dizolvă în dizolvanți în mod diferit. De exemplu, grăsimile sînt insolubile în apă, dar se dizolvă bine în benzină; iodul se dizolvă greu în apă, dar se dizolvă bine în alcool.

Dizolvarea este o consecință a existenței mișcării moleculare. Cînd o substanță solidă, solubilă, este introdusă în apă, particulele ei constitutive (molecule sau ioni), datorită mișcărilor de oscilație, cît și sub influența interacțiunii moleculelor apei, se desprind de pe suprafața solidului și difuzează printre moleculele apei. Cu cît numărul de particule de substanță solidă desprinse este mai mare, într-un timp dat, cu atît procesul de dizolvare este mai rapid.

Substanțele fărîmîțate, avînd suprafața mai mare de pe care se pot desface particulele, se dizolvă mai repede decît în cazul cînd substanța este masivă.

În soluție, moleculele sau ionii substanței dizolvate rămîn în număr mai mare aproape de suprafața substanței în curs de dizolvare (fig. 84); de aceea, amestecarea contribuie la aducerea a mereu noi cantități de dizol-

vant la suprafața substanței de dizolvat, cum și la desprinderea particulelor din masa de substanță în curs de dizolvare.

Căldura de dizolvare. Dizolvarea substanțelor este însoțită de un efect termic: fie absorbție de căldură, fie degajare de căldură. De exemplu, la dizolvarea unui mol de azotat de potasiu, KNO_3 , într-o cantitate mare de apă, se absorb 8,6 kcal. Scăderea temperaturii în timpul dizolvării azotatului de potasiu se datorește energiei consumate pentru desprinderea ionilor K^+ și NO_3^- din rețeaua cristalină a substanței și răspîndirii lor în întreaga masă a dizolvantului. Substanța ia această energie sub formă de căldură din mediul în care se găsește, răcindu-l. De aceea, în acest caz, dizolvarea este însoțită de absorbție de căldură; este un proces endoterm. Creșterea temperaturii observată uneori în timpul dizolvării unei substanțe dovedește existența unei reacții chimice concomitente cu dizolvarea. De exemplu, dizolvarea sulfatului de cupru hidratat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, este însoțită de o foarte slabă absorbție de căldură (2,42 kcal/mol $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Dizolvarea în apă a sulfatului de cupru anhidru, CuSO_4 , este însă însoțită de degajare puternică de căldură (16,43 kcal/mol CuSO_4). Degajarea de căldură este datorită legării moleculelor substanței dizolvate cu moleculele dizolvantului, adică procesului de *solvatare*; combinațiile rezultate se numesc *solvați*. Cînd dizolvantul este apa, procesul se numește *hidratare*, iar combinațiile rezultate, *hidrați*. La formarea hidraților intervine atît polaritatea moleculelor substanțelor care se dizolvă, cît și polaritatea moleculelor apei.

În general, sărurile hidratate și sărurile care nu formează hidrați se dizolvă în apă cu absorbție de căldură sau cu o mică degajare de căldură; sărurile care formează hidrați se dizolvă în apă cu dezvoltare de căldură.

Deci, la dizolvarea unei substanțe pot avea loc în același timp două fenomene:

1) divizarea substanței pînă la molecule sau ioni și răspîndirea acestora printre moleculele dizolvantului (dizolvarea), ceea ce necesită absorbție de căldură (este un proces fizic);

2) interacțiunea moleculelor sau ionilor dizolvatului cu moleculele de dizolvant (solvatare), ceea ce se face cu degajare de căldură (este un proces chimic)¹.

Ținînd seamă că dizolvarea este un proces endoterm, iar solvatarea (respectiv hidratarea) un proces exoterm, efectul termic total al procesu-

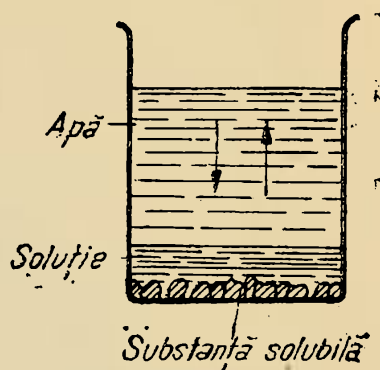


Fig. 84. Procesul dizolvării în apă a substanțelor solide.

¹) Trebuie atrasă atenția că procesele chimice în urma cărora se formează substanțe noi nu sînt procese de dizolvare. Deci, nu poate fi considerată o dizolvare acțiunea unui acid asupra unui metal, deoarece la evaporarea soluției nu se obține metalul, ci sarea lui formată cu acidul respectiv. În cazul dizolvării, la evaporarea soluției se obține substanța care a fost dizolvată.

lui de dizolvare este egal cu suma algebrică a acestor două efecte termice; el va fi pozitiv sau negativ, în funcție de valorile celor două efecte termice.

Notînd cu Q_1 cantitatea de căldură necesară aducerii substanței din starea în care se găsește în stare de soluție și cu Q_2 căldura de solvatare (în cazul apei, hidratare), atunci căldura de dizolvare, Q , este :

$$Q = Q_1 + Q_2$$

Cunoscînd căldura de solvatare și efectul termic rezultat prin dizolvarea unei substanțe se poate determina căldura de dizolvare a substanței respective.

Exemplu. Să se calculeze căldura de dizolvare a clorurii de potasiu, știind că la dizolvarea a 10 g KCl în 290g apă, temperatura scade cu 2°C. (Pentru simplificare se admite căldura specifică a soluției egală cu 1.)

R e z o l v a r e. Cantitatea de căldură absorbită în timpul dizolvării este :

$$Q = (290 + 10) \cdot 2 = 600 \text{ cal} = 0,6 \text{ kcal.}$$

Cantitatea de căldură absorbită este proporțională cu cantitatea de clorură de potasiu dizolvată. Notînd căldura de dizolvare cu ΔH și știind că 1 mol KCl cîntărește 74,5 g se poate scrie proporția :

$$\frac{\Delta H}{0,6} = \frac{74,5}{10} ; \text{ de unde } \Delta H = \frac{74,5 \cdot 0,6}{10} = 4,4 \text{ kcal.}$$

Prin urmare, căldura de dizolvare a clorurii de potasiu este 4,4 kcal/mol. (În acest exemplu nu s-a ținut seamă de căldura de hidratare.)

Căldura de dizolvare depinde de cantitatea de dizolvant folosit sau de concentrația finală a soluției rezultate. Astfel, la dizolvarea unui mol de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ în n moli apă, efectul termic este :

n moli H_2O	8	10,1	10,5	18,0	19,9	47,7	98,0	198,0
ΔH kcal/mol	+19,8	+ 3,1	+ 1,0	- 9,1	-11,7	-10,5	- 6,6	- 37,0

Tot așa, la dizolvarea unui mol de acid sulfuric în n moli de apă se degajă următoarele cantități de căldură :

n moli H_2O	1	2	4	9	99	199	299	1599
ΔH kcal/mol	-6,7	-10,0	-12,8	-15,6	-17,6	-17,8	-18,1	-19,5

Se observă că cu creșterea diluției, creșterea căldurii de dizolvare se micșorează destul de repede și devine neglijabilă la o diluție de peste 200 moli de apă la un mol de substanță dizolvată (diluție infinită). Creșterea entalpiei cînd un mol de substanță se dizolvă pentru a forma o soluție de o anumită concentrație se numește *căldură integrală* (sau *totală*) *de dizolvare* la concentrația respectivă.

Deoarece căldura de dizolvare variază cu concentrația soluției înseamnă că diluarea unei soluții prin adăugarea de dizolvant implică o variație a entalpiei. Variația entalpiei când o soluție conținând 1 mol de substanță dizolvată este diluată de la o concentrație la alta este egală cu diferența între căldurile totale de dizolvare la cele două concentrații.

Amestecuri răcitoare. Dacă la dizolvarea unei substanțe predomină absorbția de căldură, temperatura soluției obținute este mai scăzută decît temperatura dizolvantului și a substanței care se dizolvă. Explicația este dată prin formarea unor eutectici (v. „Aliaje”). De exemplu; prin dizolvarea a 30 g NH_4Cl în 100 g H_2O , la 20°C , soluția formată se răcește cu $18,4^\circ\text{C}$ (adică coboară la $1,6^\circ\text{C}$).

Fenomenul de scădere a temperaturii prin dizolvarea unor substanțe în apă este folosit pentru răcire artificială („amestecuri răcitoare”). Rezultate mai bune se obțin dacă amestecurile răcitoare se fac cu zăpadă, în loc de apă, deoarece în acest caz are loc o absorbție mai mare de căldură: pentru dizolvarea substanței și pentru topirea zăpezii. De exemplu, un amestec cu 100 g zăpadă și 22,0 g NH_4Cl scade temperatura la $-15,8^\circ\text{C}$; gheață fărimată cu NaCl scade temperatura la $-21,2^\circ\text{C}$.

Concentrația soluțiilor. *Cantitatea de substanță dizolvată într-o anumită cantitate de dizolvant sau de soluție reprezintă concentrația soluției respective.*

După concentrație, se deosebesc: *soluții diluate*, adică soluții care conțin cantități mici de substanțe dizolvate, și *soluții concentrate*, adică soluții care conțin cantități mari de substanțe dizolvate. De exemplu, soluția care în 100 g apă conține 1 g clorură de sodiu este o soluție diluată, pe cînd soluția care conține 25 g clorură de sodiu este o soluție concentrată.

Modul de exprimare a concentrațiilor soluțiilor. Există mai multe posibilități de a exprima concentrația unei soluții.

1. În unități de masă; de exemplu 20 g clorură de sodiu în 100 g apă (20 g $\text{NaCl}/100 \text{ g } \text{H}_2\text{O}$).

2. În unități de masă raportate la unități de volum; de exemplu 20 g clorură de sodiu în 1 l apă (20 g $\text{NaCl}/1 \text{ l } \text{H}_2\text{O}$).

3. În unități de volum; acest mod de exprimare este folosit de obicei la soluții de două lichide, de exemplu 20 ml acid sulfuric în 100 ml apă (20 ml $\text{H}_2\text{SO}_4/100 \text{ ml } \text{H}_2\text{O}$).

Diluarea unui lichid se poate exprima și în raporturi de volume. De exemplu, pentru a arăta că 1 vol. acid sulfuric concentrat a fost diluat cu 5 vol. apă, se scrie H_2SO_4 1:5.

4. În procente de masă. Acest mod de exprimare a concentrației arată cîte părți de substanță dizolvată se găsesc în 100 părți de soluție rezultată. Astfel, o soluție de NaCl 10% înseamnă că în 100 g soluție se găsesc 10 g clorură de sodiu și 90 g apă.

Exemplul 1. Să se exprime, în procente, concentrația soluției preparată din 280 g apă și 40 g zahăr.

Rezolvare. Cantitatea soluției rezultată prin dizolvarea zahărului în apă este: $280 + 40 = 320 \text{ g}$.

În procente, concentrația soluției este :

$$\frac{40}{320} = \frac{x}{100},$$

de unde $x = 12,5\%$ zahăr.

Exemplul 2. Ce cantitate de clorură de sodiu și cită apă trebuie luate pentru a prepara 2 kg soluție 5% ?

R e z o l v a r e. Pentru a prepara o soluție 5% de NaCl sînt necesare 5 g NaCl și 95 g H₂O. Deci pentru 2 kg soluție 5% sînt necesare :

$$\frac{5}{100} = \frac{x}{2000},$$

adică $x = 100$ g NaCl.

Apa necesară se calculează din diferența dintre cantitatea de soluție și cantitatea de NaCl :
 $2000 - 100 = 1900$ g H₂O.

5. **Î n p r o c e n t e d e v o l u m .** Acest mod de exprimare este de obicei folosit la soluții sau amestecuri de două lichide. De exemplu, prin alcool de 80% se înțelege un amestec de 80 volume alcool și 20 volume apă.

6. **Î n m o l i r a p o r t a ț i l a 1 l i t r u s o l u ț i e .** Soluția care conține 1 mol substanță dizolvată într-un litru de soluție se numește *soluție molară*¹⁾. Concentrația ei se notează cu m. De exemplu, o soluție molară de clorură de sodiu conține 58,5 g NaCl într-un litru soluție; o soluție molară de acid sulfuric conține 98 g H₂SO₄ (1 mol) într-un litru de soluție.

După cantitatea de moli de substanță dizolvată la un litru de soluție se deosebesc soluții : *molare* (m), *dublu-molare* (2 m), *semimolare* (0,5 m), *decimolare* (0,1 m), *centimolare* (0,01 m) etc.

Exemplu. Ce cantitate de NaNO₃ este necesară pentru a prepara 300 ml soluție 0,2 m ?

R e z o l v a r e. Se calculează ce cantitate de substanță se găsește în 0,2 mol NaNO₃ (1 mol NaNO₃ = 85 g) :

$$0,2 \text{ mol} = 0,2 \cdot 85 = 17 \text{ g.}$$

Știind că în 1000 ml soluție se găsesc 17 g NaNO₃, în 300 ml soluție vor fi :

$$\frac{17}{1000} = \frac{x}{300},$$

adică $x = 5,1$ g NaNO₃.

7. **Î n e c h i v a l e n ț i - g r a m r a p o r t a ț i l a 1 l i t r u s o l u ț i e .** Soluția care conține un echivalent-gram de substanță dizolvată într-un litru de soluție se numește *soluție normală*. Ea se notează cu n. De exemplu, o soluție normală de clorură de sodiu conține 58,5 g NaCl în 1 l soluție; o soluție normală de acid sulfuric conține 49 g H₂SO₄ într-un litru de soluție.

După numărul de echivalenți-gram de substanță dizolvată, se deosebesc soluții : *normale* (n), *dublu-normale* (2 n), *seminormale* (0,5 n), *decinormale* (0,1 n) etc.

¹⁾ Soluțiile molare nu trebuie confundate cu soluțiile molale; pe cînd molaritatea reprezintă numărul de moli de substanță dizolvată în 1 l soluție, molalitatea indică numărul de moli de substanță dizolvată în 1000 g dizolvant.

Pentru a prepara o soluție de normalitate oarecare, trebuie în prealabil să se calculeze echivalentul substanței dizolvate.

Echivalentul unei baze este egal cu masa moleculară a bazei împărțită la valența metalului component. De exemplu, echivalentul hidroxidului de calciu este :

$$\frac{1 \text{ mol Ca(OH)}_2}{2} = \frac{74}{2} = 37.$$

Echivalentul unui acid este egal cu masa moleculară a acidului împărțită la bazicitate. De exemplu, echivalentul acidului arsenic este :

$$\frac{1 \text{ mol H}_3\text{AsO}_4}{3} = \frac{127}{3} = 42,3.$$

Echivalentul unei sări este egal cu masa moleculară a sării împărțită la produsul dintre valența metalului și numărul atomilor săi din moleculă (adică numărul unităților de valență ale metalului, respectiv ale radicalului acid). De exemplu, echivalentul sulfatului de aluminiu este :

$$\frac{1 \text{ mol Al}_2(\text{SO}_4)_3}{3 \cdot 2} = \frac{342}{6} = 57.$$

Exemplu. Cîte grame de Na_2CO_3 sînt conținute în 600 ml soluție 0,25 n?

Rezolvare. Se calculează ce cantitate de substanță se găsește în 0,25 echivalenți Na_2CO_3 :

$$1 \text{ echivalent Na}_2\text{CO}_3 = \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2} = \frac{106}{2} = 53.$$

$$0,25 \text{ echivalenți} = 0,25 \cdot 53 = 13,25 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$$

Știind că în 1 000 ml soluție se găsesc 13,25 g Na_2CO_3 , în 600 ml vor fi :

$$\frac{13,25}{1\,000} = \frac{x}{600},$$

adică $x = 7,95 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$.

Echivalent de oxidare (v. pag. 213).

Exemplu. Să se calculeze normalitatea unei soluții acide de permanganat de potasiu care conține 0,11 g KMnO_4 în 72 ml. (Masa moleculară a permanganatului este 158,03.)

Rezolvare. Se stabilește întîi cantitatea de KMnO_4 conținută în 1 l soluție :

$$\begin{array}{l} 72 \text{ ml soluție} \dots\dots 0,11 \text{ g KMnO}_4 \\ 1\,000 \text{ ml } \quad \quad \quad x \end{array}$$

de unde :

$$x = \frac{0,11 \cdot 1\,000}{72} = 1,528 \text{ g KMnO}_4/\text{l}.$$

Echivalentul permanganatului în soluție acidă fiind :

$$E = \frac{158,03}{5} = 31,605 \text{ g KMnO}_4$$

normalitatea soluției este :

$$n = \frac{1,528}{31,605} = 0,0484,$$

adică soluția de permanganat de potasiu este 0,0484 n.

SOLUBILITATEA

Dacă într-un vas cu o cantitate determinată de apă se introduce, în porțiuni și sub agitare, clorură de sodiu, se constată că la un moment dat cantitățile de clorură de sodiu adăugate nu se mai dizolvă, ci rămân sub formă solidă.

Deși cantitatea de substanță dizolvată în dizolvant rămâne neschimbată, totuși există un schimb de particule componente între substanța trecută în soluție și substanța rămasă nedizolvată. Cauza este mișcarea particulelor. Când acestea se desprind de pe suprafața substanței de dizolvat și difuzează printre moleculele dizolvantului, adică se produce *procesul de dizolvare*, în mișcările lor se pot ciocni de suprafața substanței nedizolvate încă și pot fi reținute, formînd astfel un nou strat în locul celui dizolvat, adică are loc *procesul de cristalizare* din soluție. Această depunere de particule este cu atît mai mare, cu cît soluția este mai concentrată. La un moment dat, în unitatea de timp, numărul de particule care trec în soluție este egal cu cele care se depun, ceea ce înseamnă că viteza de cristalizare din soluție devine egală cu viteza de dizolvare a substanței solide; prin urmare se stabilește un echilibru dinamic. În acest caz, concentrația soluției nu mai poate crește, adică soluția respectivă este o soluție saturată :

$$\text{substanța nedizolvată} \rightleftharpoons \text{substanța dizolvată} \\ \text{(în soluție)}$$

Deci, o soluție saturată este soluția care conține proporția maximă de substanță dizolvată într-un dizolvant, la o anumită temperatură, în condiții de echilibru.

Concentrația substanței din soluția saturată reprezintă solubilitatea substanței respective. Prin urmare, solubilitatea (sau grad de solubilitate) este indicată de cantitatea maximă de substanță care la o anumită temperatură se poate dizolva într-o anumită cantitate de dizolvant, în condiții de echilibru. De exemplu, o soluție de clorură de sodiu care la 20°C conține 35,8 g NaCl în 100 g apă este în echilibru cu faza solidă NaCl. Prin urmare, solubilitatea clorurii de sodiu în apă la 20°C este de 35,8 g NaCl în 100 g apă. (Oricare soluție care conține mai puțin de 35,8 g NaCl în 100g apă la 20°C este o soluție nesaturată.)

Faptul că are loc un schimb de substanță între substanța care se dizolvă și soluția saturată poate fi dovedit introducînd un cristal, ale cărui muchii au fost rupte, în soluția saturată a aceleiași substanțe. Deși nu se constată nici o creștere sau scădere în greutatea cristalului, se observă după

un timp că muchiile sînt rupte. Această refacere a formei cristaline este datorită mișcărilor particulelor substanței dizolvate : în măsura în care s-au desprins particulele de pe suprafața cristalului rupt, s-au depus altele în mod ordonat, refăcînd muchiile.

SOLUBILITATEA SUBSTANȚELOR SOLIDE

Variația solubilității după natura substanțelor dizolvate. Substanțele au solubilități foarte variate. Se obișnuiește să se considere ca *solubile* substanțele care la 20°C au solubilitatea mai mare de 1 g în 100 ml apă și *insolubile* cele cu solubilitatea mai mică de 0,1 g în 100 ml apă ; substanțele cu solubilități cuprinse între aceste limite sînt *greu solubile*. Astfel, azotatul de calciu avînd solubilitatea de 266 g în 100 ml apă este o substanță solubilă ; sulfatul de calciu (ghipsul) avînd solubilitatea de 0,21 g în 100 ml apă este o substanță greu solubilă ; carbonatul de calciu (aragonit) cu solubilitatea de 0,007 g în 100 ml apă (la 20°C) este o substanță insolubilă.

Variația solubilității cu temperatura. Solubilitatea substanțelor solide variază cu temperatura. De exemplu, la azotatul de potasiu solubilitatea crește cu creșterea temperaturii în modul următor :

Temperatura, °C	0	20	40	60	80	100
Solubilitatea, g KNO_3 /100 ml H_2O	13,3	31,5	63,9	109,9	169	245

Variația solubilității substanțelor cu creșterea temperaturii este diferită. Astfel, pe cînd la azotatul de potasiu creșterea solubilității este rapidă, la cloratul de potasiu ea este moderată, iar la clorura de sodiu ea este neînsemnată.

Variația solubilității cu temperatura poate fi reprezentată într-un grafic, la care pe ordonată se notează solubilitatea substanței, iar pe abscisă, temperatura. Valorile obținute pentru solubilitatea la diferite temperaturi apar pe grafic ca puncte, care, unite printr-o linie, formează *curba de solubilitate* a substanței respective. Curbele de solubilitate în apă ale unor săruri sînt reprezentate în fig. 85.

Există însă și substanțe la care solubilitatea scade cu creșterea temperaturii, ca de exemplu hidroxidul de calciu (fig. 86).

Interesantă este variația solubilității substanțelor hidratate. Astfel, de

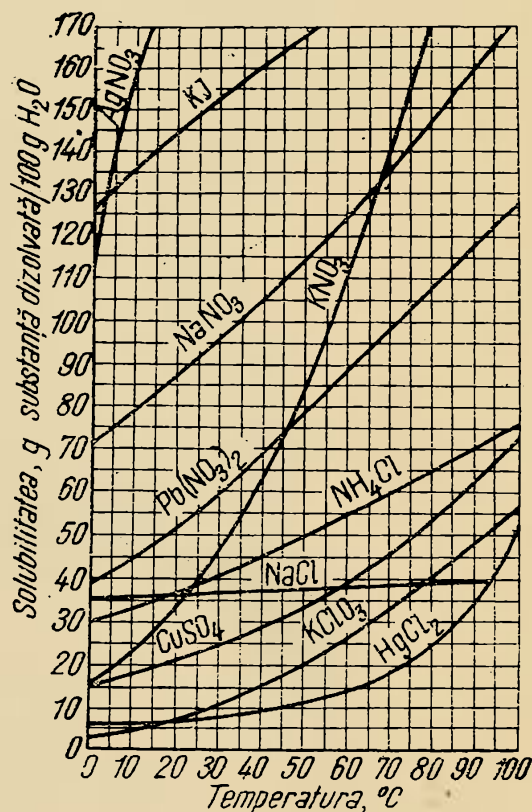


Fig. 85. Curbele de solubilitate ale unor săruri.

exemplu, solubilitatea sulfatului de sodiu la ridicarea temperaturii crește pînă la un maxim ($32,4^{\circ}\text{C}$), după care descrește (fig. 87). Aceasta se explică prin faptul că pînă la $32,4^{\circ}\text{C}$ soluția saturată este în echilibru cu sulfatul de sodiu în stare hidratată, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (care este faza solidă stabilă sub $32,4^{\circ}\text{C}$); peste această temperatură, soluția saturată este în echilibru cu sulfatul de sodiu în stare anhidră, Na_2SO_4 (care este faza solidă stabilă peste $32,4^{\circ}\text{C}$).

Și alte săruri hidratate prezintă curbe de solubilitate similare, ca de exemplu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (fig. 87).

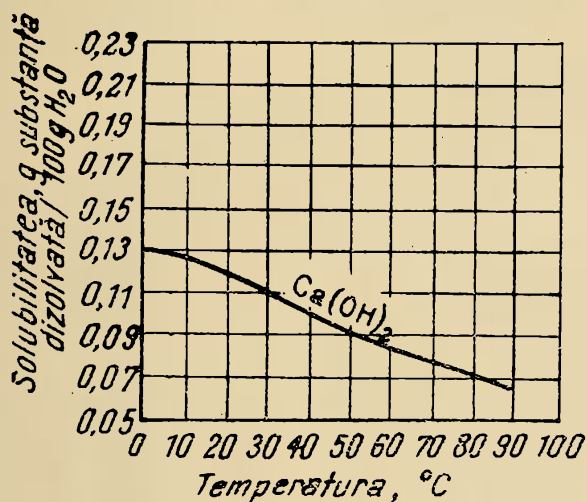


Fig. 86. Curba de solubilitate a hidroxidului de calciu.

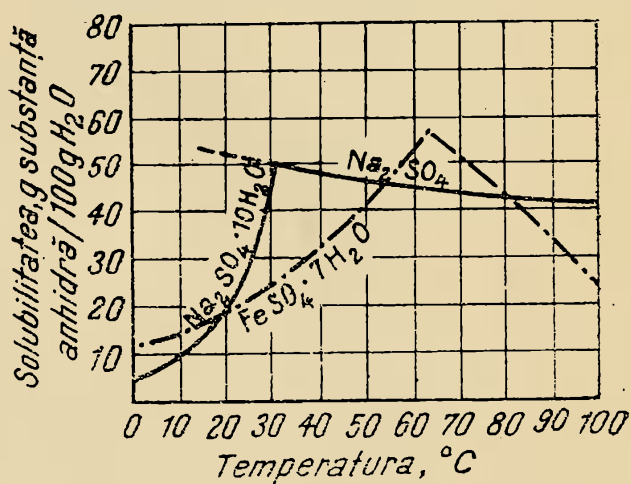


Fig. 87. Curbele de solubilitate ale sulfatului de sodiu și sulfatului de fier(II).

După forma curbei de solubilitate se poate recunoaște dacă la răcirea unei soluții are loc sau nu depunerea de substanță solidă. De exemplu, forma curbei de solubilitate a clorurii de sodiu fiind aproape o linie orizontală, înseamnă că la răcirea unei soluții fierbinți de clorură de sodiu, aproape nu are loc depunerea de sare (solubilitatea clorurii de sodiu la cald nu diferă mult de cea la rece). În schimb, curba de solubilitate a azotatului de potasiu fiind ascendentă, înseamnă că prin răcirea unei soluții de azotat de potasiu se separă o cantitate mare de substanță solidă (scăderea bruscă a solubilității azotatului o dată cu scăderea temperaturii). Ca urmare, graficele de solubilitate pot servi la determinarea solubilității unei substanțe la o temperatură anumită. Astfel, pentru a afla solubilitatea cloratului de potasiu la 60°C , din punctul care indică temperatura de 60°C , pe abscisă, se ridică o perpendiculară pînă întîlnește curba de solubilitate a cloratului de potasiu (fig. 85). Din acest punct se duce o paralelă la abscisă, pînă ce întîlnește ordonata. Diviziunea respectivă pe ordonată arată solubilitatea cloratului de potasiu la 60°C (26 g KClO_3 /100 g apă).

Cunoscînd modul de lucru cu ajutorul graficelor de solubilitate, se pot rezolva și probleme în legătură cu solubilitatea substanțelor.

Exemplul 1. Prin încălzire au fost dizolvate 320 g NaNO_3 în 250 g H_2O . Să se afle câte grame de substanță se separă din soluție dacă aceasta se răcește la 20°C .

R e z o l v a r e. Din curba de solubilitate (fig. 85) se vede că, la 20°C , solubilitatea azotatului de sodiu este 88 g $\text{NaNO}_3/100$ g H_2O . Aceasta înseamnă că în 250 g H_2O se găsesc :

$$\frac{88}{100} = \frac{x}{250}, \text{ adică } x = 220 \text{ g } \text{NaNO}_3$$

Prin răcirea soluției la 20°C se separă din ea : $320 - 220 = 100$ g NaNO_3 .

Exemplul 2. Să se determine ce cantitate de clorură de amoniu trebuie adăugată la 200 g soluție de clorură de amoniu saturată la 20°C , pentru a obține o soluție saturată la 80°C .

R e z o l v a r e. După curba de solubilitate (fig. 85), solubilitatea clorurii de amoniu la 20°C este 37,5 g $\text{NH}_4\text{Cl}/100$ g H_2O . Deci, în 200 g soluție se găsesc :

$$\frac{37,5}{137,5} = \frac{x}{200}, \text{ adică } x = 54,5 \text{ g } \text{NH}_4\text{Cl}.$$

Deoarece solubilitatea clorurii de amoniu la 80°C este 65,5 g $\text{NH}_4\text{Cl}/100$ g H_2O , înseamnă că în 200 g soluție se găsesc $65,5 \cdot 2 = 131$ g NH_4Cl . Deci, pentru obținerea unei soluții saturate la 80°C mai sînt necesare : $131 - 54,5 = 76,5$ g NH_4Cl

Există o relație cantitativă între variația solubilității substanței cu temperatura și căldura ei de dizolvare.

În cazul sărurilor anhidre, la dizolvare în apă are loc și procesul de hidratare, proces însoțit de eliberare de energie. În unele cazuri, căldura eliberată la hidratarea ionilor este aproape egală sau chiar depășește căldura absorbită la dezintegrarea substanței solide. În acest caz, dizolvarea sării este însoțită de dezvoltare de căldură și, deci, la ridicarea temperaturii, solubilitatea crește. Așa se explică de ce la clorura de sodiu, care în soluție se hidratează puternic, solubilitatea crește extrem de puțin la ridicarea temperaturii și de ce la sulfatul de sodiu anhidru solubilitatea descrește la ridicarea temperaturii.

Dacă însă ionii sînt hidratați în cristal, cum este cazul $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, energia pentru a rupe sarea cristalină în ionii componenți este mai mare decît energia cîștigată în etapa de hidratare în soluție. Dacă asemenea substanțe se dizolvă în apă, este necesară absorbția de căldură și solubilitatea crește cu temperatura.

Cristalizarea din soluții. Dacă soluția saturată a unei substanțe, a cărei solubilitate variază mult cu temperatura, este lăsată să se răcească, o parte din substanța respectivă se separă din soluție în stare solidă, sub formă de cristale. Cu cît răcirea se face mai lent, cu atît cristalele rezultate sînt mai mari.

Dacă soluția saturată a unei substanțe a cărei solubilitate nu variază sensibil cu temperatura, este lăsată să se evapore, micșorarea cantității de dizolvant are drept urmare depunerea substanțelor dizolvate, sub formă de cristale. Așa se explică obținerea sării (clorura de sodiu) prin evaporarea apei de mare.

Soluțiile din care a cristalizat cea mai mare parte din substanța dizolvată se numesc *soluții* (sau *ape*) *mame*.

Soluții suprasaturate. În anumite condiții se poate răci o soluție saturată fără să aibă loc separare de cristale. De exemplu, dacă se prepară o soluție saturată de sulfat de sodiu la circa 32°C , se îndepărtează prin filtrare excesul de sulfat nedizolvat și se lasă soluția să se răcească, se observă că nici la 15°C nu se separă sulfat de sodiu, deși la 15°C solubilitatea lui este cu mult mai mică decât la 32°C (circa 13 g/100 g apă față de 50 g/100 g apă.) Prin urmare, la această temperatură, soluția conține cu mult mai multă substanță dizolvată decât este necesar pentru saturarea ei la temperatura dată.

Soluția care conține o cantitate mai mare de substanță dizolvată decât o soluție saturată a aceleiași substanțe, la aceeași temperatură și presiune, se numește soluție suprasaturată.

■ Soluțiile suprasaturate sînt foarte nestabile; introducerea unui cristal cît de mic din substanța dizolvată produce imediat cristalizarea, întîi în jurul cristalului, iar apoi în toată masa soluției, pînă ce tot excesul de substanță dizolvată cristalizează. Uneori cristalizarea unei soluții suprasaturate poate fi provocată numai de o agitare a soluției.

SOLUBILITATEA SUBSTANȚELOR LICHIDE

Apa dizolvă nu numai substanțele solide, ci și pe cele lichide. De exemplu, alcoolul se dizolvă bine în apă, deși și apa se dizolvă bine în alcool. Astfel, dacă în apă se introduce o cantitate mică de alcool, apa este dizolvantul și alcoolul substanța dizolvată; alcoolul de 96° este însă o soluție în care alcoolul este dizolvantul și apa substanța dizolvată.

După solubilitatea reciprocă, se deosebesc mai multe sisteme lichid — lichid: unele lichide, cum sînt apa și mercurul, sînt practic *nemiscibile* între ele; altele, cum sînt apa și eterul, sînt *parțial miscibile*, iar altele, cum sînt apa și acidul sulfuric, sînt *complet miscibile*.

Astfel, dacă apa este amestecată cu eter, ea devine saturată cînd 100 g apă au dizolvat 5,8 g eter (la 22°C). Dacă se mai adaugă eter, se separă un strat care conține 4,12 g apă în 100 g eter; este o soluție de eter saturată cu apă. Pe măsură ce se adaugă eter, concentrația fiecărui strat rămîne constantă, însă cantitatea de soluție de apă în eter crește, pe cînd cantitatea de soluție de eter în apă se micșorează pînă cînd dispăre; în acest caz nu mai sînt două straturi de soluții diferite, ci tot lichidul are compoziția soluției saturate de apă în eter, adică 4,12 g apă în 100 g eter. Adăugînd alte cantități de eter, soluția devine nesaturată.

Influența temperaturii asupra sistemelor lichid-lichid. Prin ridicarea temperaturii crește miscibilitatea celor mai multe lichide. De exemplu, dacă se amestecă fenol și apă, două lichide parțial miscibile la temperatura obișnuită, se obțin două soluții saturate, și anume o soluție de fenol în apă și o soluție de apă în fenol.

Dacă se mărește temperatura, solubilitatea reciprocă a fenolului și a apei crește, adică concentrația de fenol în stratul apos, precum și concentrația apei în stratul fenolic, vor crește, iar la o anumită temperatură suprafața de separare dispare, formînd o soluție omogenă (tabela 16).

Temperatura la care are loc acest fenomen se numește *temperatura critică de dizolvare*. În cazul amestecului apă-fenol ea este de 65,85°C, concentrația corespunzătoare fiind de 34% fenol. La toate temperaturile peste

Tabela 16

Miscibilitatea fenol-apă în funcție de temperatură

Temperatura °C	Soluție apă în fenol % fenol	Soluție fenol în apă % fenol
20	72,16	8,36
30	69,90	9,22
35	67,63	9,91
54,83	59,22	—
57,30	—	14,83
65,24	44,09	—
65,79	—	30,31
65,84	34,23	32,23
65,85	34,0	34,0

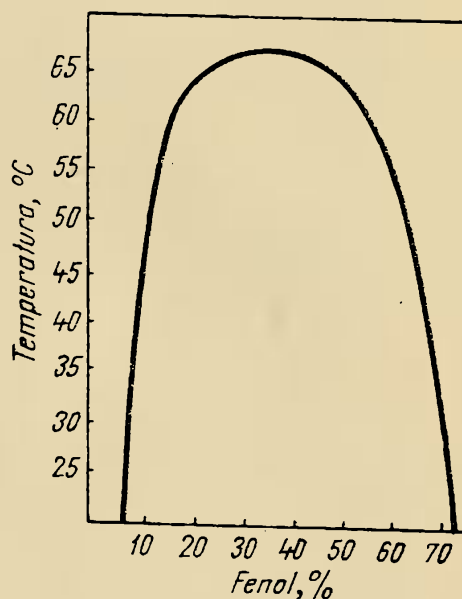


Fig. 88. Diagrama de miscibilitate fenol-apă (sistemul fenol-apă).

temperatura critică de dizolvare, apa și fenolul sînt miscibile în orice proporții (fig. 88).

Repartiția unei substanțe dizolvate între doi dizolvănți. Dacă la un sistem de două straturi lichide formate de două lichide nemiscibile, sau puțin miscibile între ele, se adaugă o a treia substanță solubilă în celelalte două, atunci această substanță se distribuie de la sine, diferit, în cele două straturi.

Dacă se notează cu c_1 și c_2 concentrațiile substanței dizolvate în cele două lichide, atunci la o temperatură constantă :

$$\frac{c_1}{c_2} = \text{const} = K$$

Concluzia că *raportul concentrațiilor unei substanțe repartizate de la sine între doi dizolvănți diferiți, nemiscibili între ei, este constant la temperatură constantă, reprezintă fundamentarea legii repartiției*.

Raportul K între concentrațiile substanței repartizate se numește *coeficient de repartiție* (sau *coeficient de distribuție*). Fiind constant, nu depinde de cantitățile fiecărui dizolvant sau de cantitatea totală de substanță dizolvată.

Legea repartiției este aplicabilă teoretic numai la soluții diluate.

În cazul substanțelor puțin solubile, agitând doi dizolvanți nemiscibili între ei cu o asemenea substanță în exces, se obțin la echilibru două soluții saturate. Notînd cu s_1 și s_2 , solubilitățile la saturare ale substanței în cei doi dizolvanți, legea repartiției dă :

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{s_1}{s_2} = K,$$

adică coeficientul de repartiție este egal cu raportul solubilităților la saturarea în cei doi dizolvanți.

W. Nernst (1891) a arătat, însă, că raportul c_1/c_2 este constant numai cînd substanța moleculară are aceeași masă moleculară în fiecare din cei doi dizolvanți.

Dacă substanța dizolvată nu are aceeași masă moleculară în cei doi dizolvanți, raportul concentrațiilor c_1/c_2 nu mai rămîne constant. Este cazul substanțelor care în unul din dizolvanți se găsesc ca molecule disociate (ioni) sau asociate. De exemplu, la repartiția acidului benzoic între apă și benzen (în apă acidul benzoic este parțial disociat în ioni, iar în benzen se găsește în mare parte cu molecule asociate), raportul c_1/c_2 variază între 0,06 și 0,03.

De aceea formularea exactă a legii repartiției este : *cînd o substanță se repartizează de la sine între doi dizolvanți nemiscibili între ei, atunci fiecare specie moleculară, la o temperatură dată, prezintă un raport constant de repartiție între cei doi dizolvanți.*

Distribuția unei substanțe între două lichide nemiscibile reprezintă baza procesului de extracție cu dizolvanți folosit în chimia și tehnologia organică.

Exemplu. Să se calculeze cantitatea de iod care se poate extrage cu tetraclorură de carbon dintr-o soluție care la 25°C conține 0,34 g J/l, știind că la această temperatură o soluție apoasă de iod ce conține 0,0516 g J/l este în echilibru cu o soluție de tetraclorură de carbon care conține 4,412 g J/l.

Rezolvare. Se calculează întîi coeficientul de repartiție a iodului în cele două straturi :

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{4,412}{0,0516} = 85,6.$$

Cantitatea de iod care se poate extrage va fi deci :

$$0,34 \cdot 85,5 = 29,1 \text{ g J/l.}$$

SOLUBILITATEA SUBSTANȚELOR GAZOASE

Solubilitatea unui gaz în apă este determinată de mai mulți factori : temperatura, presiunea și compoziția soluției.

Influența temperaturii asupra solubilității gazelor. Această acțiune este diferită de cea asupra substanțelor solide : la gaze, solubilitatea scade cu creșterea temperaturii. Aceasta se poate observa la încălzirea apei. Pe măsura încălzirii, din masa de lichid se degajă bule de gaz care se ridică

la suprafață : sînt gazele care au fost absorbite sau dizolvate în apă și care, în urma creșterii temperaturii, s-au degajat din soluție. În modul acesta se poate îndepărta tot aerul dizolvat în apă. (Așa se explică de ce apa fiartă are alt gust decît apa proaspătă.)

În fig. 89 se reprezintă curbele de solubilitate ale cîtorva gaze în funcție de temperatură.

Influența presiunii asupra solubilității gazelor. Fenomenul poate fi explicat cu ajutorul principiului lui Le Chatelier.

Dizolvarea unui gaz înseamnă difuzarea moleculelor gazului printre moleculele apei, difuzare care se face de la suprafața apei spre interiorul ei, proporțional cu concentrația gazului. În mișcările lor printre moleculele apei, o parte din moleculele gazului ajung din nou la suprafață și se degajă, degajare care și ea este cu atît mai intensă cu cît numărul de molecule de gaz dizolvate în apă este mai mare. În cele din urmă viteza de dizolvare devine egală cu viteza de degajare, adică se stabilește echilibrul :

presiunea gazului la suprafața lichidului $\rightleftharpoons$ concentrația gazului dizolvat

Aceasta înseamnă că soluția este saturată cu gaz. Dacă însă, presiunea gazului crește, proporțional crește și concentrația lui, care la rîndul ei influențează viteza de dizolvare. Echilibrul este deplasat. El nu se restabilește decît atunci cînd în aceeași măsură crește concentrația moleculelor gazului dizolvat.

Variația solubilității unui gaz cu presiunea este exprimată prin legea lui Henry : *masa unui gaz absorbit sau dizolvat într-un volum dat de dizolvant, la temperatură constantă, este proporțională cu presiunea gazului în echilibru cu soluția.*

Astfel, dacă m reprezintă masa de gaz dizolvat într-o unitate de volum de dizolvant, la presiunea p , atunci :

$$m = kp,$$

în care k este o constantă de proporționalitate.

De exemplu, dacă la 20°C și 760 mm Hg se dizolvă 0,1725 g CO₂ în 100 ml apă, atunci cînd presiunea se dublează, cantitatea de gaz care se dizolvă va fi dublă, adică 0,345 g CO₂. Conform legii lui Boyle, o masă de gaz de două ori mai mare va ocupa același volum pe care l-a ocupat cantitatea inițială la presiunea normală, adică 0,345 g CO₂ la presiunea de 2 At ocupă același volum ca 0,1725 g CO₂ la presiunea atmosferică (760 mm Hg).

Măsura în care un gaz este dizolvat sau absorbit de un lichid la o anumită temperatură este indicată de *coeficientul de solubilitate*, adică de volumul

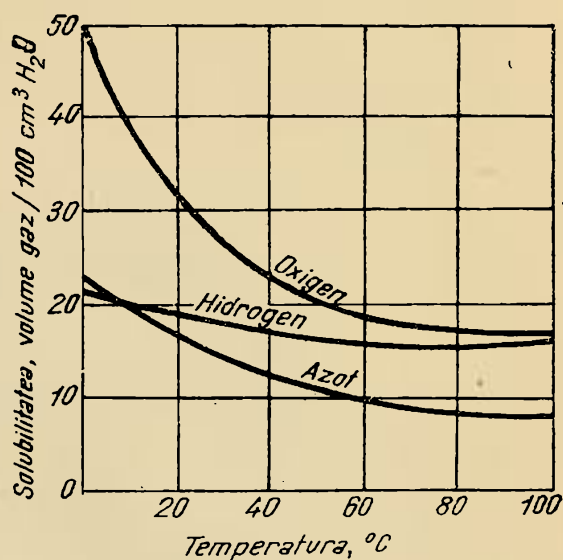


Fig. 89. Curbele de solubilitate ale unor gaze.

de gaz (măsurat în condițiile experienței) care este dizolvat de un volum de lichid. Uneori se mai exprimă prin *coeficientul de absorbție*, care reprezintă volumul de gaz, redus la condițiile normale de temperatură și presiune, care este dizolvat, la presiunea de o atmosferă, de un volum de lichid.

Între coeficientul de solubilitate (s) și coeficientul de absorbție (a) există relația :

$$s = \frac{aT}{273}, \text{ respectiv } a = \frac{s \cdot 273}{T},$$

T fiind temperatura ($^{\circ}\text{K}$) la care are loc absorbția.

În cazul dizolvării unui amestec de mai multe gaze, solubilitatea fiecăruia din gaze este determinată de presiunea parțială a gazului care se dizolvă și nu de presiunea totală a amestecului gazos. Aceasta este extinderea dată de Dalton legii lui Henry. Astfel, știind că presiunea parțială p_x a unui component existent în proporție x (% greutate) într-un amestec de gaze cu presiunea totală p^1 este :

$$p_x = \frac{xp}{100}$$

cantitatea (în volume reduse la condiții normale de temperatură și presiune) fiecărui component gazos dizolvat este indicată de expresia :

$$V = \frac{avp_x}{760}$$

a fiind coeficientul de absorbție ; v — volumul lichidului și p_x — presiunea parțială a componentului.

Exemplu. Știind că aerul este un amestec de 79,0 % azot, 20,96 % oxigen și 0,04 % bioxid de carbon, să se calculeze cantitățile din gazele respective dizolvate în 100 ml apă la 20°C .

Tensiunea de vapori a apei la 20°C este 17,5 mm Hg, iar coeficienții de absorbție ai celor trei gaze în apă sint : 0,0164 ml N_2 /ml H_2O ; 0,0310 ml O_2 /ml H_2O și 0,878 ml CO_2 /ml H_2O .

R e z o l v a r e. Se calculează presiunea totală a gazului :

$$p = 760 - 17,5 = 742,5 \text{ mm Hg},$$

cum și presiunile parțiale ale componentelor, după relația :

$$p_x = \frac{xp}{100}$$

$$p_{\text{N}_2} = \frac{79 \cdot 742,5}{100} = 586,6 \text{ mm Hg}$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{20,96 \cdot 742,5}{100} = 155,6 \text{ mm Hg}$$

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{0,04 \cdot 742,5}{100} = 0,297 \text{ mm Hg}$$

¹⁾ Prin presiunea totală se înțelege diferența dintre presiunea atmosferică și presiunea de vapori a lichidului în care s-au dizolvat gazele.

Ținînd seamă de coeficienții de absorbție ai gazelor, cantitățile de gaze absorbite, calculate cu relația :

$$V = \frac{a v p_x}{760}$$

sînt :

$$N_2 = \frac{0,0164 \cdot 100 \cdot 586,6}{760} = 1,266 \text{ ml}$$

$$O_2 = \frac{0,0310 \cdot 100 \cdot 155,6}{760} = 0,635 \text{ ml}$$

$$CO_2 = \frac{0,878 \cdot 100 \cdot 0,297}{760} = 0,034 \text{ ml}$$

ceea ce revine în procente :

$$N_2 = \frac{1,266 \cdot 100}{1,266 + 0,635 + 0,034} = 65,43 \%$$

$$O_2 = \frac{0,635 \cdot 100}{1,266 + 0,635 + 0,034} = 32,81 \%$$

$$CO_2 = \frac{0,034 \cdot 100}{1,266 + 0,635 + 0,034} = 1,76 \%$$

Aerul dizolvat în apă conține deci mult mai mult oxigen decît aerul atmosferic (32,81 % față de 20,96 %), ceea ce are mare importanță biologică pentru viața animalelor din fundul apelor.

Majoritatea gazelor au solubilitatea în apă de același ordin de mărime ca și aceea a aerului.

PRESIUNEA DE VAPORI A SOLUȚIILOR

Presiunea de vapori a lichidelor pure. Trecerea substanțelor din starea lichidă în stare gazoasă se produce nu numai la temperatura de fierbere a lichidului, ci și la temperaturi mai joase.

Pentru a explica fenomenul trecerii lichidului în stare de vapori se va considera starea unei molecule întîi în interiorul lichidului. În această stare, molecula fiind înconjurată complet de alte molecule, este atrasă în mod egal în toate direcțiile (fig. 90, a).

Dacă molecula se găsește însă în apropierea suprafeței sau chiar la suprafața lichidului (fig. 90, b,c), forțele de atracție nu se mai compensează, deoarece rezultă o forță îndreptată spre interior.

Pentru ca molecula să se ridice la suprafața lichidului și apoi să se transforme în

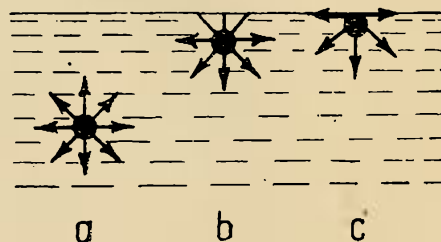


Fig. 90. Repartiția forțelor de atracție într-un lichid.

vapori, ea trebuie să învingă forțele de atracție ale celorlalte molecule din lichid. Aceste forțe sînt relativ mari, întrucît moleculele sînt mai puternic atrase în stare lichidă decît în stare de vapori. Pentru a învinge asemenea forțe de atracție trebuie dat lichidului energie în formă de căldură. Aceasta reprezintă căldura (latentă) de vaporizare a lichidului.

Cînd moleculele au învins forțele de atracție din interiorul lichidului și au intrat în spațiul de gaze, ele se comportă ca molecule de gaze; astfel ele se pot ciocni de pereții vasului în care s-ar găsi, exercitînd o presiune, numită *presiune de vapori*. În mișcarea lor neregulată se pot lovi și de suprafața lichidului, cînd își pot pierde din energie și să fie reținute de alte molecule din lichid. În modul acesta, cu timpul, într-un spațiu închis se stabilește un echilibru dinamic, adică numărul de molecule desprinse din lichid este egal, în unitatea de timp, cu numărul de molecule reținute. Această stare de echilibru corespunde unei anumite presiuni de vapori, numită *presiunea de saturație*, iar vaporii se numesc *vapori saturați*.

Presiunea de vapori se poate măsura prin diferite metode. Una din acestea (metoda statică) folosește un tub barometric cu mercur (fig. 91, *a*) în care se introduce o picătură de lichid, de exemplu de apă; apa se evaporă în vidul barometric, iar nivelul mercurului coboară (fig. 91, *b*). Continuîndu-se introducerea picăturilor de apă în tub, se constată că la un moment dat apa nu se mai evaporă și nivelul nu mai scade; se formează o picătură de apă pe suprafața mercurului (fig. 91, *c*). Diferența între nivelul inițial



Fig. 91. Demonstrarea presiunii de vapori.

Tabela 17

Presiunile de vapori ale unor lichide
(în mm Hg) la diferite temperaturi

Tempe- ratura °C	Apă	Alcool etilic	Acetonă	Benzen
0	4,58	12,2	67,3	26,5
20	17,53	43,9	184,8	74,7
40	55,32	135,3	421,5	182,7
60	149,40	352,7	860,6	391,7
80	355,10	812,6	—	757,6
100	760,00	—	—	—

și nivelul final al mercurului indică presiunea de vapori a apei. Această presiune este maximă în cazul vaporilor saturați, adică în momentul cînd în prezența vaporilor există și lichid. Ea se numește *presiunea de saturație* sau *tensiunea de vapori*. Vaporii a căror presiune este mai mică decît presiunea de saturație se numesc *vapori nesaturați*.

În modul acesta se demonstrează că un lichid emite vapori și la o temperatură mai mică decât punctul lui de fierbere.

Presiunea de vapori a unui lichid este independentă de volumul vasului în care se află; ea depinde de natura lichidului și de temperatură, și anume crește cu ridicarea temperaturii (tabela 17).

Se observă că, în cazul apei, presiunea de vapori la 100°C este de 760 mm Hg, adică 1 At. Temperatura la care presiunea de vapori a unui lichid este egală cu presiunea atmosferică (sau, în general, cu presiunea care există deasupra suprafeței lichidului) reprezintă punctul de fierbere al lichidului respectiv.

Așa se explică de ce la munte, unde presiunea atmosferică este mai mică decât 760 mm Hg, apa fierbe sub 100°C sau de ce, pentru a scădea temperatura de fierbere a unor lichide, acestea se fierb în vase închise din care s-a scos aerul (vid). De aceea, substanțele care se descompun la temperaturi mai joase decât punctul lor de fierbere sînt distilate la o presiune redusă (distilare în vid). În modul acesta punctul de fierbere este micșorat în funcție de presiunea ambiantă și substanța nu se mai distruge. Astfel, glicerina, care la presiunea obișnuită fierbe la 290°C , dar se descompune, trebuie distilată la o presiune redusă (de exemplu la 12 mm Hg glicerina fierbe la 170°C). De asemenea, unele produse petroliere se obțin prin distilare sub vid pentru a nu se descompune la punctele lor de fierbere.

Presiune de vapori au și substanțele în stare solidă; astfel la 0°C presiunea de vapori a gheții este 4,58 mm Hg, fiind egală cu presiunea de vapori a apei la aceeași temperatură.

Presiunea de vapori a soluțiilor. Cînd o substanță nevolatilă este dizolvată într-un dizolvant, presiunea de vapori a soluției rezultate este mai mică decât aceea a dizolvantului pur, la aceeași temperatură.

Pentru a demonstra aceasta se iau trei tuburi barometrice: primul se lasă ca atare, pentru a se cunoaște presiunea barometrică, în al doilea tub se introduce puțin eter pînă ce se formează prima picătură de lichid deasupra mercurului; în al treilea tub se introduce o soluție eterică de acid salicilic, tot pînă la formarea primei picături de lichid deasupra mercurului. Cercetîndu-se nivelul mercurului din tuburile barometrice se constată că nivelul în al treilea tub este mai coborît decât cel din primul tub barometric, dar mai ridicat decât cel din al doilea tub. Diferența de nivel dintre al doilea și al treilea tub barometric indică diferența dintre presiunea de vapori a dizolvantului pur (eter) și a soluției (eter + acid salicilic).

Dacă se notează cu p_0 presiunea de vapori a dizolvantului pur, iar cu p , aceea a soluției, la aceeași temperatură, atunci diferența $p_0 - p$ este scăderea presiunii de vapori; raportul $(p_0 - p)/p_0$, notat și $\Delta p/p_0$, se numește *scăderea relativă a presiunii de vapori*.

Conform legii lui Raoult (1877), *scăderea relativă a presiunii de vapori a unei soluții diluate este egală cu raportul între numărul de moli de substanță dizolvată și numărul total de moli existenți în soluție* (adică cu fracția molară a substanței dizolvate în soluție).

Dacă se notează cu n_1 numărul de moli de dizolvant și cu n_2 numărul de moli de substanță dizolvată, legea lui Raoult se formulează astfel :

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$

De multe ori, legea lui Raoult se exprimă și sub altă formă. Notînd cu x_1 fracția molară a dizolvantului și cu x_2 fracția molară a substanței dizolvate ($x_1 + x_2 = 1$), scăderea relativă a presiunii de vapori :

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = x_2$$

se mai poate scrie :

$$\frac{p}{p_0} = 1 - x_2 = x_1,$$

adică :

$$p = x_1 p_0$$

ceea ce înseamnă că presiunea de vapori a unui dizolvant într-o soluție este direct proporțională cu fracția lui molară.

Soluțiile care se supun exact legii lui Raoult, la toate concentrațiile și la toate temperaturile, se numesc *soluții ideale*.

Foarte puține soluții au însă comportare ideală, din care cauză există abateri de la legea lui Raoult. Pentru soluțiile diluate, aceste abateri sînt mici și în mod obișnuit pot fi neglijate.

Cu ajutorul relației lui Raoult se pot calcula :

— presiunea de vapori a unei soluții cînd i se cunoaște concentrația, cum și presiunea de vapori a dizolvantului pur ;

— masa moleculară a substanței dizolvate cînd se cunoaște presiunea de vapori a soluției și a dizolvantului pur, concentrația soluției, cum și masa moleculară a dizolvantului. Astfel, dacă în relația lui Raoult se înlocuiesc valorile lui n_1 și n_2 :

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} \quad \text{și} \quad n_2 = \frac{m_2}{M_2},$$

unde m_1 reprezintă masa dizolvantului, de masă moleculară M_1 , și m_2 — masa substanței dizolvate, de masă moleculară M_2 , rezultă :

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}}.$$

În cazul soluțiilor diluate, unde n_2 poate fi neglijat, relația devine :

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{m_2}{M_2} \cdot \frac{M_1}{m_1},$$

de unde :

$$M_2 = \frac{m_2 M_1 p_0}{m_1 (p_0 - p)}.$$

Exemplul 1. Care este presiunea de vapori a unei soluții 10 % de uree, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, la 100°C ?
R e z o l v a r e. Se calculează numărul de moli de dizolvant și de substanță dizolvată :

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} \quad \text{și} \quad n_2 = \frac{m_2}{M_2}$$

în care : $m_1 = 90$ și $M_1 = 18$ g, iar $m_2 = 10$ g și $M_2 = 60$ g ; Înlocuind se obține :

$$n_1 = \frac{90}{18} = 5 \text{ mol H}_2\text{O} ;$$

$$n_2 = \frac{10}{60} = 0,16 \text{ mol CO}(\text{NH}_2)_2.$$

Presiunea de vapori a apei pure (p_0) la 100°C este 760 mm Hg.
 Înlocuind aceste date în formula lui Raoult :

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

rezultă :

$$\frac{760 - p}{760} = \frac{0,16}{5 + 0,16},$$

de unde $p = 735$ mm Hg.

Exemplul 2. Să se calculeze masa moleculară a anilinei, știind că la 30°C presiunea de vapori a soluției care conține 3,09 g anilină în 370 g eter, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, este egală cu 643,6 mm Hg, iar presiunea de vapori a eterului pur, la aceeași temperatură, este 647,9 mm Hg.

R e z o l v a r e. Se aplică formula :

$$M_2 = \frac{m_2 M_1 p_0}{m_1 (p_0 - p)},$$

în care : $m_2 = 3,09$ g ; $M_1 = 74$; $p = 643,6$ mm Hg ; $m_1 = 370$ g ; $p_0 = 647,9$ mm Hg.

De aici rezultă :

$$M = \frac{3,09 \cdot 74 \cdot 647,9}{370 (647,9 - 643,6)} \approx 93.$$

Deci anilina are masa moleculară 93.

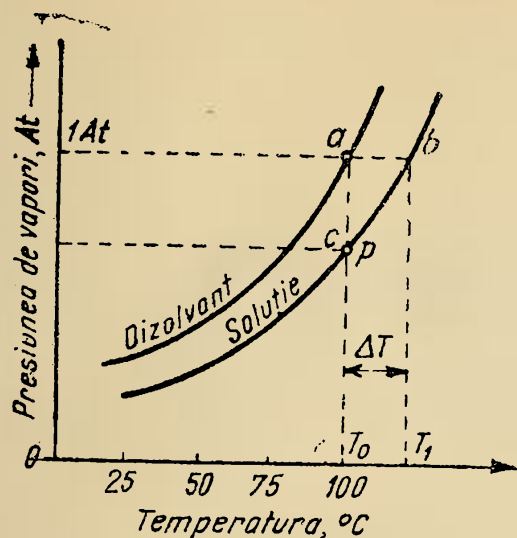


Fig. 92. Ridicarea punctului de fierbere la soluții.

Ridicarea punctului de fierbere al soluțiilor. O consecință a micșorării presiunii de vapori de către o substanță nevolatilă dizolvată într-un dizolvant este că punctul de fierbere al soluției, adică temperatura la care presiunea de vapori devine egală cu 1 At, este mai ridicat decât punctul de fierbere al dizolvantului pur. Din această cauză, soluțiile în apă fierb peste 100°C. În fig. 92 se arată variația, în funcție de temperatură, a presiunii de vapori a apei (dizolvant) și a unei soluții apoase. Deoarece presiunea de vapori a unei soluții este mai mică decât presiunea de vapori a apei pure, curba variației presiunii de vapori a soluției se află sub curba

presiunii de vapori a apei. Pentru a stabili punctele de fierbere ale apei și soluției, se duce din punctul 1 At de pe ordonată, o paralelă la axa absciselor, care va întretaia curbele apei și soluției. Coborînd din aceste puncte de intersecție *a* și *b*, perpendiculare pe axa absciselor, se obțin punctele T_0 și T_1 , corespunzătoare punctelor de fierbere ale apei și soluției apoase.

Se observă că punctul de fierbere al soluției (T_1) este mai mare decât acel al apei (T_0). Diferența între aceste două valori, $\Delta T = T_1 - T_0$, se numește *ridicarea punctului de fierbere*. Din diagramă se mai observă că punctul *a* indică presiunea de vapori p_0 a dizolvantului pur (apa), iar punctul *c* indică presiunea de vapori p a soluției, ambele la temperatura T_0 . Deci distanța *ac* este echivalentă cu $p_0 - p$. Ținînd seamă că p_0 reprezintă 1 At, adică o cantitate constantă, rezultă că *ac* este proporțională cu scăderea relativă a presiunii de vapori, $(p_0 - p)/p_0$.

Curbele presiunii de vapori ale soluțiilor diluate fiind totdeauna paralele în regiunea punctului de fierbere, rezultă că pentru asemenea soluții, raportul dintre distanțele *ab* și *ac* este constant, adică ridicarea punctului de fierbere *ab* este proporțională cu scăderea relativă a presiunii de vapori *ac*.

Pe baza studiului punctelor de fierbere ale diferitelor soluții, Raoult a observat că :

- *ridicarea punctului de fierbere este proporțională cu cantitatea de substanță dizolvată într-o cantitate dată de dizolvant (concentrația);*
- *cantități moleculare egale (echimoleculare) de diferite substanțe dizolvate în cantități egale din același dizolvant produc aceeași ridicare a punctului de fierbere.*

Legea lui Raoult privitoare la ridicarea punctului de fierbere al unei soluții este redată de relația :

$$\Delta T = E c.$$

unde c reprezintă concentrația soluției, exprimată prin numărul de moli de substanță dizolvată în 1 000 g dizolvant (*molalitate*).

Dacă se notează cu m_2 , cantitatea de substanță, de masă moleculară M_2 , dizolvată în cantitatea m_1 de dizolvant, de masă moleculară M_1 , atunci ridicarea punctului de fierbere este :

$$\Delta T = E \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot m_1}.$$

În această relație E reprezintă ridicarea punctului de fierbere produsă la dizolvarea unui mol dintr-o substanță în 1 000 g dizolvant și se numește *creșterea molală a punctului de fierbere* sau *constanta ebulioscopică*; ea variază cu natura dizolvantului. Astfel, dacă în 1 000 g apă se dizolvă 1 mol dintr-o substanță (de exemplu 342 g zahăr sau 60 g uree), punctul de fierbere al soluției respective nu mai este 100°C , ci $100,516^\circ\text{C}$. Prin urmare, 0,516 este constanta ebulioscopică a apei. În cazul alcoolului etilic, constanta ebulioscopică este de 1,20; a benzenului 2,57; a cloroformului 3,88.

Coborîrea punctului de solidificare al soluțiilor. O altă consecință a micșorării presiunii de vapori a unui dizolvant este că punctul de solidificare al soluției este mai coborît decît punctul de solidificare al dizolvantului pur.

Relația între punctul de solidificare al dizolvantului pur și cel al soluției se poate observa cu ajutorul curbelor presiunii de vapori (fig. 93), care arată variația, în funcție de temperatură, a presiunii de vapori a unui dizolvant (de exemplu apa), a soluției acestuia, cum și a dizolvantului în stare solidă (de exemplu gheața).

Punctul a reprezintă punctul de solidificare al dizolvantului la temperatura T_0 ; punctul b este punctul de solidificare al soluției la temperatura T_1 (soluția fiind în echilibru cu dizolvantul solid, adică avînd aceeași presiune de vapori).

Se observă că punctul de solidificare al soluției este mai coborît decît cel al dizolvantului pur; diferența între cele două valori $\Delta T = T_0 - T_1$ reprezintă *coborîrea punctului de solidificare*.

Cum distanța ac este echivalentă cu $p_0 - p$ la punctul de solidificare al dizolvantului, cînd p_0 este constant, rezultă că distanța ac este proporțională cu scăderea relativă a presiunii de vapori, $(p_0 - p)/p_0$.

Curbele presiunii de vapori pentru soluții diluate fiind paralele în vecinătatea punctului de solidificare, rezultă că raportul dintre distanțele ac și bc este constant. Deci pentru asemenea soluții coborîrea punctului

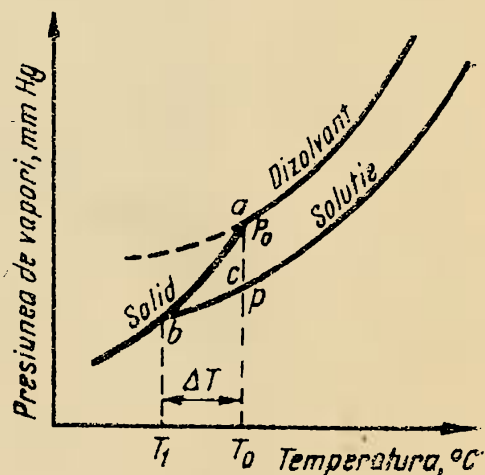


Fig. 93. Coborîrea punctului de solidificare la soluții.

de solidificare este proporțională cu micșorarea relativă a presiunii de vapori. Legea lui Raoult arată că :

— coborîrea punctului de solidificare este proporțională cu cantitatea de substanță dizolvată într-o cantitate dată de dizolvant (concentrația);

— cantități moleculare egale (echimoleculare) de diferite substanțe dizolvate în cantități egale din același dizolvant produc aceeași coborîre a punctului de solidificare.

Legea lui Raoult privitoare la coborîrea punctului de solidificare al unei soluții se exprimă prin relația :

$$\Delta T = Kc$$

respectiv :

$$\Delta T = K \frac{m_2 \cdot 1\,000}{M \cdot m_1},$$

în care K reprezintă coborîrea punctului de solidificare al unei soluții produsă prin dizolvarea unui mol dintr-o substanță în 1 000 g dizolvant. Constanta K se numește *coborîrea molală a punctului de solidificare* sau *constanta crioscopică*; ea nu variază cu natura substanței dizolvate, ci numai cu natura dizolvantului. De exemplu, dacă în 1 000 g apă se dizolvă 1 mol al unei substanțe, punctul de solidificare al apei nu mai este 0°C ci $-1,86^\circ\text{C}$. Prin urmare, 1,86 este constanta crioscopică a apei. În cazul benzenului, constanta crioscopică este 5,12, iar în cazul clorofomului, 4,90.

Stricta proporționalitate între molalitate și ridicarea punctului de fierbere, respectiv coborîrea punctului de solidificare, există numai la soluții extrem de diluate; totuși există o proporționalitate aproximativă și la soluții de concentrații mai moderate.

Cu ajutorul legilor privitoare la ebullioscopie și crioscopie se pot calcula :

— punctul de fierbere, respectiv de solidificare, al unei soluții de concentrație cunoscută;

— masa moleculară a unei substanțe dizolvate, cunoscînd punctul de fierbere sau de solidificare al soluțiilor ei.

(Aceste legi nu sînt valabile pentru soluțiile de acizi, baze și săruri, adică soluții de electroliți, fiind funcție de numărul de particule. În cazul lor se introduc anumite corecții.)

Exemplul 1. La ce temperatură fierbe o soluție 50 % de zahăr, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$?

Rezolvare. Se aplică formula :

$$\Delta T = E \frac{m_2 \cdot 1\,000}{M_2 \cdot m_1}$$

în care : $E = 0,52$; $m_2 = 50$ g zahăr ; $m_1 = 50$ g apă ; $M = 342$ (masa moleculară a zahărului).

Deci :

$$\Delta T = 0,52 \frac{50 \cdot 1\,000}{342 \cdot 50} = 1,5.$$

Prin urmare, soluția 50 % de zahăr fierbe la 101,5°C.

Exemplul 2. La ce temperatură îngheață o soluție 40 % de alcool etilic, C_2H_5OH , în apă?
Rezolvare. Se aplică formula :

$$\Delta T = K \frac{m_2 \cdot 1\,000}{M_2 \cdot m_1}$$

în care $K = 1,86$; $m_2 = 40$ g alcool; $m_1 = 60$ g apă; $M_2 = 46$ (masa moleculară a alcoolului)

Deci :

$$\Delta T = 1,86 \frac{40 \cdot 1\,000}{46 \cdot 60} = 2,7.$$

Prin urmare, soluția 40 % de alcool îngheață la $-2,7^\circ C$.

Exemplul 3. Prin dizolvarea a 8,2 g cloroform în 400 g eter, punctul de fierbere se ridică cu 0,665°C. Să se calculeze masa moleculară a cloroformului.

Rezolvare. Se aplică formula

$$\Delta T = E \frac{m_2 \cdot 1\,000}{M_2 \cdot m_1},$$

în care $\Delta T = 0,665^\circ C$; $E = 3,88$; $m_2 = 8,2$ g cloroform; $m_1 = 400$ g eter.

Deci :

$$M_2 = \frac{3,88 \cdot 8,2 \cdot 1000}{0,665 \cdot 400} = 119,5$$

Prin urmare, masa moleculară a cloroformului este 119,5.

OSMOZA ȘI PRESIUNEA OSMOTICĂ

Într-un spațiu închis, de exemplu sub un clopot de sticlă se așază un vas cu un dizolvant și un alt vas cu o soluție în acest dizolvant (fig. 94). Cum o soluție are totdeauna o presiune de vapori mai mică decât dizolvantul și cum într-un spațiu închis nu poate exista decât o singură presiune de vapori, înseamnă că cele două presiuni de vapori trebuie să se egaleze. Presiunea de vapori a dizolvantului, p_0 , fiind constantă, trebuie să se modifice presiunea de vapori, p_1 , a soluției. Aceasta este posibil numai dacă soluția se diluează, ceea ce înseamnă o condensare a vaporilor de dizolvant și deci o vaporizare continuă a acestuia. Procesul se termină când tot dizolvantul s-a evaporat.

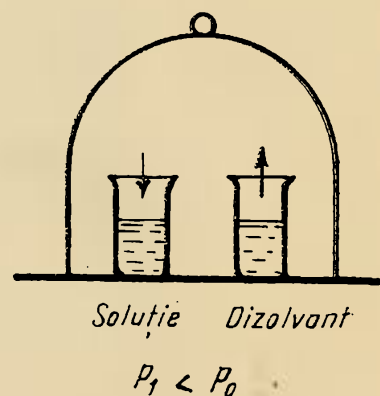


Fig. 94. Tendința de egalare a presiunii de vapori.

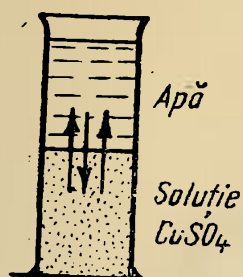


Fig. 95. Explicarea difuziunii.

O asemenea tendință de „diluare” a soluției se observă și dacă de exemplu, peste o soluție de sulfat de cupru dintr-un cilindru se adaugă un strat de apă (cu atenție ca cele două straturi să nu se amestece) (fig. 95). Cele două lichide vor căuta să-și egaleze concentrația: moleculele de apă migrează în soluția de sulfat de cupru, iar ionii de cupru și de sulfat migrează spre apa pură învingând chiar gravitația. Procesul se termină când tot lichidul din cilindru are aceeași concentrație.

Amestecarea reciprocă care se produce spontan între două substanțe învecinate se numește difuziune.

Difuziunea nu este o migrare într-o singură direcție. Deși, datorită agitației termice, migrarea moleculelor se face dezordonat în toate direcțiile, în partea inferioară a soluției existând mai multe molecule dizolvate, în unitate de timp vor migra mai multe molecule spre partea superioară decât în sens invers, de la soluția diluată care se formează spre soluția mai concentrată. Cu timpul însă, diferențele de concentrație dispar și tot lichidul devine omogen.

Amestecarea reciprocă prin difuziune a două lichide poate fi împiedicată separând lichidele printr-un perete care permite trecerea numai a unui singur lichid, adică o membrană semipermeabilă (fig. 96).

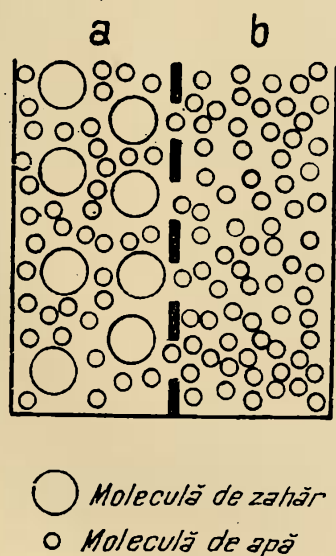


Fig. 96. Schema procesului de osmoză:
a — soluție de zahăr în apă;
b — apă.

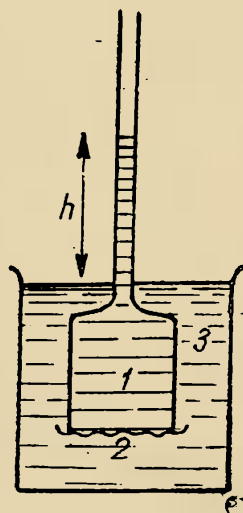


Fig. 97. Celulă osmotică:
1 — soluția din osmometru; 2 — membrană semipermeabilă; 3 — apă.

În acest scop se poate folosi un dispozitiv alcătuit dintr-un vas cilindric de sticlă închis la partea inferioară cu o membrană animală, iar la partea superioară legat etanș cu un tub de sticlă (fig. 97).

Acest dispozitiv, numit *celulă osmotică* (sau *osmometru*), se umple cu o soluție, de exemplu de zahăr, și se introduce într-un vas cu apă. Tendința celor două lichide de a se omogeniza este în acest caz posibilă numai într-o singură direcție. Datorită dimensiunilor foarte mici ale porilor membranei animale, numai moleculele de apă o pot străbate. În modul acesta, soluția din celulă se va dilua și nivelul ei (h) va crește în tubul de sticlă; este fenomenul *de osmoză*.

Prin osmoză se înțelege trecerea de la sine a unui dizolvant într-o soluție a acelui dizolvant (sau de la o soluție mai diluată la una mai concentrată) când cele două lichide sînt separate între ele printr-o membrană semipermeabilă.

Creșterea nivelului de lichid în tubul celulei osmotice se oprește când presiunea hidrostatică h produsă este suficient de mare să oprească pătrunderea mai departe a apei prin membrana semipermeabilă. Rezultă deci, că datorită osmozei, în soluție ia naștere o presiune care se opune tendinței dizolvantului să treacă prin membrana semipermeabilă în soluție. Această presiune se numește *presiune osmotică* și poate fi definită ca *presiunea care trebuie aplicată unei soluții ca să oprească pătrunderea în soluție a dizolvantului, când cele două lichide sînt separate printr-o membrană semipermeabilă.*

Presiunea osmotică poate fi măsurată după înălțimea coloanei de lichid formate în celula osmotică.

Legile presiunii osmotice. Presiunea osmotică a unei soluții depinde de concentrație și de temperatură.

La o anumită temperatură, presiunea osmotică este direct proporțională cu concentrația soluției :

$$\pi = k_1 c;$$

în care :

π este presiunea osmotică, în At;

c — concentrația soluției, în g/l soluție;

k_1 — o constantă.

Această lege a presiunii osmotice este analogă legii lui Boyle-Mariotte pentru gaze :

$$pV = \text{const},$$

în care volumul V este înlocuit cu $\frac{1}{c}$.

La o anumită concentrație, presiunea osmotică este direct proporțională cu temperatura absolută a soluției :

$$\pi = k_2 T.$$

în care : T este temperatura absolută, în °K; k_2 — o constantă.

Această lege a presiunii osmotice este analogă legii lui Gay-Lussac pentru gaze :

$$\frac{p}{T} = \text{const}.$$

Din cele două legi ale presiunii osmotice, *van't Hoff* a formulat (1877) ecuația generală a presiunii osmotice :

$$\pi = cRT,$$

în care :

c este concentrația soluției, în moli substanță dizolvată într-un litru soluție; R — o constantă caracteristică substanței dizolvate și a cărei valoare numerică este identică cu valoarea constantei gazelor; T — temperatura soluției, în $^{\circ}\text{K}$.

Această expresie este analogă cu ecuația de stare a gazelor :

$$pV = RT,$$

în care V este înlocuit cu $\frac{1}{c}$.

Ecuația lui *van't Hoff* arată că, la un același volum și o aceeași temperatură, valoarea presiunii osmotice depinde numai de numărul de molecule dizolvate și nu de natura substanței dizolvate sau a dizolvantului. Prin urmare, *la aceeași temperatură, diferite soluții care au același număr de molecule de substanțe dizolvate în volume egale de dizolvant (aceleași concentrații molare) au todeauna aceeași presiune osmotică*. De exemplu, o soluție care conține 342 g zahăr (1 mol) în 10 l apă are aceeași presiune osmotică cu o soluție care conține 74 g acetat de metil (1 mol) în 10 l apă.

Soluțiile cu aceeași presiune osmotică se numesc *izotonice*.

Van't Hoff a enunțat următoarea lege a presiunii osmotice : *presiunea osmotică a unei soluții diluate este egală cu presiunea pe care ar exercita-o substanța dizolvată, dacă ar fi în stare gazoasă, la aceeași temperatură și ocupînd același volum ca soluția*.

Această lege este valabilă numai pentru soluții ideale; soluțiile diluate o urmează cu aproximație.

Soluțiile de electroliți, cum sînt acizii, bazele și sărurile, oricare ar fi concentrația lor, nu se supun legii lui *van't Hoff*, deoarece prin disociere dau un număr mai mare de particule decît numărul moleculelor lor. La aceste substanțe, valoarea presiunilor osmotice este întotdeauna mai mare decît valoarea calculată.

Cunoscînd valoarea presiunii osmotice a unei soluții, cum și concentrația acesteia, se poate determina masa moleculară a substanței dizolvate.

Exemplu. Să se determine masa moleculară a zahărului, știind că o soluție de zahăr cu concentrația de 10 g/l are la 0°C o presiune osmotică de 0,65 At.

R e z o l v a r e. Se aplică ecuația lui *van't Hoff* :

$$\pi = cRT,$$

în care : $\pi = 0,65 \text{ At}$; $R = 0,082 \text{ l} \cdot \text{At/grd}$; $T = 273^{\circ}\text{K}$; $c = 10 \text{ g/l} = \frac{10}{x} \text{ mol/l}$, unde x

reprezintă masa moleculară a zahărului.

Prin urmare :

$$0,65 = \frac{10}{x} 0,082 \cdot 273, \text{ de unde : } x = 342.$$

Această metodă s-a dovedit foarte utilă pentru substanțe cu mase moleculare mari. Așa s-a stabilit pentru prima dată masa moleculară a hemoglobinei.

Importanța difuziunii și presiunii osmotice. Difuziunea și presiunea osmotică au un rol important în viața plantelor și animalelor. Pereții celulelor vegetale și animale sînt constituite din membrane semipermeabile și funcționează ca adevărate osmometre (fig. 98, a). Introducînd celula într-o soluție a cărei presiune osmotică este mai mare decît a sucului celulei, adică într-o soluție *hipertonică*, se observă cum celula se contractă și în urmă se zbîrcește (fig. 98, b). Acest fenomen, numit *plasmoliză*, este datorit difuziunii apei din interiorul celulei prin membrana semipermeabilă. Încercînd soluții de diferite concentrații, se poate determina concentrația pentru care plasmoliza încetează de a mai avea loc. Aceasta înseamnă că soluția respectivă este izotonică cu sucul celular (așa s-a măsurat presiunea osmotică din celulele vegetale).

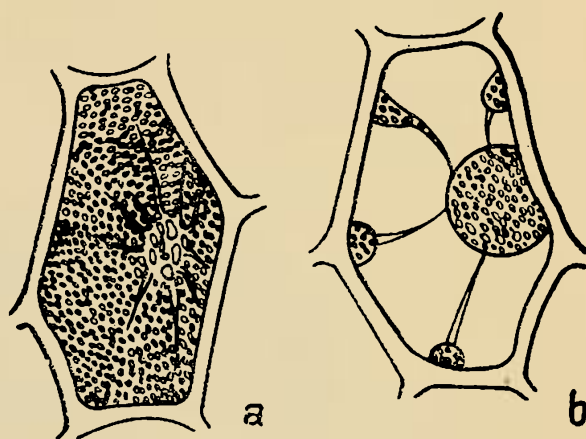


Fig. 98. Fenomene osmotice într-o celulă :
a - celula în stare normală ; b - celula introdusă într-o soluție cu presiune osmotică mare.

Dacă o celulă este însă introdusă într-o soluție mai diluată decît sucul celular, adică într-o soluție *hipotonică*, sau chiar în apă, celula se umflă și poate crăpa, datorită apei care pătrunde din afară, prin membrana semipermeabilă, în celulă. Acest fenomen, numit *turgescență*, este folosit în tehnică, de exemplu pentru extraegrea zahărului din sfeclă. Sfecla tăiată mărunt este introdusă în vase cu apă (difuzoare). Datorită presiunii osmotice, celulele din sfeclă crapă și zahărul difuzează în apă, de unde se extrage apoi prin diferite procedee.

În mod similar se comportă celulele țesutului animal. Cînd globulele roșii ale sîngelui sînt introduse în apă curată sau într-o soluție ce conține mai puțin decît 0,86 % NaCl (care deci nu este izotonică cu lichidul sîngelui ce conține globulele roșii, adică plasma sanguină), ele se umflă și pot crăpa din cauza presiunii osmotice provocată de pătrunderea apei în ele. Dacă globulele roșii sînt însă introduse într-o soluție mai concentrată decît 0,86 % NaCl, atunci ele se contractă și se zbîrcesc, deoarece conținutul lor trece în soluția mai concentrată. Din această cauză, la pierderi de sînge se introduce în organism o soluție de 0,86 % NaCl (așa-numitul *ser fiziologic*). La animalele marine presiunea osmotică a lichidelor din organism este mai mare.

EXERCITII

1. Să se determine căldura de dizolvare a clorurii de amoniu, știind că la dizolvarea a 10 g NH_4Cl în 230 g apă, temperatura acesteia scade cu 3°C . (Se consideră căldura specifică a soluției egală cu 1.)

R : 3,85 kcal/mol.

2. Să se calculeze căldura de dizolvare a hidroxidului de sodiu în apă, știind că la dizolvarea a 10 g NaOH în 250 g apă, temperatura crește cu 95°C . (Căldura specifică a soluției se consideră egală cu 1.)

R : 9,88 kcal/mol.

3. Cite grame de azotat de potasiu sînt necesare pentru prepararea a 5 l soluție 10 %?

R : 50 g.

4. Cite grame de hidroxid de sodiu sînt necesare pentru prepararea a 2 l soluție 10 %, știind că o asemenea soluție are densitatea 1,115?

R : 223 g.

5. Să se calculeze cantitatea de sulfat de cupru, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, în grame, necesară pentru prepararea a 1 kg soluție 5 % (calculată în sare anhidră).

R : 78 g.

6. Ce cantitate de carbonat de sodiu, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, este necesară pentru prepararea unui litru de soluție 0,1 n și a unui litru de soluție 0,1 n?

R : 28,6 g ; 14,3 g.

7. Să se determine volumul de acid sulfuric 96 % (densitate 1,84) necesar pentru prepararea a 0,5 l soluție 0,5 n.

R : 6,9 ml.

8. Cîți ml acid sulfuric 10 % (densitate 1,07) sînt necesari pentru neutralizarea unei soluții care conține 4 g NaOH ?

R : 45,8 ml.

9. La 400 ml apă s-au adăugat 100 ml acid sulfuric 96 % (densitate 1,84). Să se determine concentrația procentuală, molaritatea și normalitatea soluției obținute, știind că densitatea ei este 1,225.

R : 30,25 % ; 3,78 m ; 7,55 n.

10. Să se calculeze repartiția alcoolului etilic între apă și eter etilic, dacă coeficientul de repartiție este 0,61. Cantitatea de apă este 0,55 l, cantitatea de eter este 0,33 l, iar greutatea totală de alcool etilic este 22,5 g.

R : 11,01 g alcool etilic în apă și 11,49 g alcool etilic în eter etilic.

11. Care este scăderea presiunii de vapori a soluției, care se produce la dizolvarea a 4,5 g glucoză în 100 g apă la 20°C ? (Presiunea de vapori a apei la 20°C este 17,54 mm Hg.)

R : 0,08 mm Hg.

12. Să se calculeze masa moleculară a unei substanțe, știind că la 70°C presiunea de vapori a unei soluții care conține 12 g substanță dizolvată în 270 g apă este 230,66 mm Hg, iar presiunea de vapori a apei, la aceeași temperatură, este 233,8 mm Hg.

R : 60.

13. Prin dizolvarea a 24 g substanță în 500 g apă se obține o soluție care fierbe la $100,26^\circ\text{C}$. Care este masa moleculară a substanței dizolvate?

R : 343.

14. Prin dizolvarea a 82 g substanță în 500 g apă se obține o soluție care îngheață la $-1,86^\circ\text{C}$. Care este masa moleculară a substanței?

R : 164.

15. Să se determine masa moleculară a unei substanțe, știind că o soluție care conține 3,75 g din substanța respectivă la litru are presiunea osmotică de 2,8. At la 0°C .

R : 30.

NOȚIUNI DE ELECTROCHIMIE

DISOCIAȚIA ELECTROLITICĂ

Electroliți și neelectroliți. Soluțiile de acizi, baze și săruri au presiuni osmotice reale mai mari decât cele calculate după relația lui van't Hoff în forma ei generală :

$$\pi V = RT.$$

De aceea, în ecuația presiunii osmotice s-a introdus un factor de corecția i (numit *factorul lui van't Hoff*), care reprezintă raportul între presiunea osmotică observată și presiunea osmotică calculată :

$$i = \pi_{obs} / \pi_{calc},$$

așa încît expresia presiunii osmotice a unei soluții este :

$$\pi V = iRT.$$

În cazul soluțiilor de zahăr, uree etc., a căror presiune osmotică reală este identică cu cea calculată, i este egal cu 1. În cazul soluțiilor diferiților acizi, baze și săruri, valoarea lui i este însă mai mare decât 1 ; ea diferă după natura soluției și crește cu diluția. Astfel, pentru o soluție diluată de clorură de sodiu, valoarea lui i este aproximativ 2, pentru o soluție diluată de sulfat de sodiu, aproximativ 3 etc., ceea ce înseamnă că aceste soluții au presiunea osmotică de două ori, respectiv de trei ori, mai mare decât aceea calculată.

Se știe, însă, că presiunea osmotică depinde de numărul de particule existente în unitatea de volum a soluției și nu de masa acestor particule. Deoarece soluțiile de acizi, baze și săruri prezintă valori mai mari ale presiunii osmotice, înseamnă că ele trebuie să conțină un număr de particule cu mult mai mare decât numărul de molecule dizolvate, adică, în soluție, moleculele substanței dizolvate sînt desfăcute în mai multe particule mai mici. Aceste particule nu sînt însă atomii componenți ai moleculelor, întrucît nu manifestă aceleași proprietăți.

Substanțele ale căror soluții au presiunea osmotică mai mare decât aceea calculată după legea lui van't Hoff (iar punctele de fierbere mai ridicate și cele de solidificare mai scăzute celor corespunzătoare legii lui Raoult) se numesc electroliți. Soluțiile de electroliți conduc curentul electric. Acizii, bazele și sărurile sînt electroliți.

Substanțele ale căror soluții au presiunea osmotică corespunzătoare legii lui van't Hoff (și punctele de fierbere și de solidificare corespunzătoare legii lui Raoult) se numesc neelectroliți. Soluțiile neelectroliților nu conduc curentul electric. Majoritatea substanțelor organice sînt neelectroliți.

Teoria disociației electrolitice. Explicația comportării deosebite a electroliților dizolvați în apă a fost dată de *S. Arrhenius* (1887). El a arătat că un electrolit dizolvat în apă se scindează în momentul dizolvării, adică disociază spontan în ioni cu sarcină electrică pozitivă sau negativă. (Înainte de Arrhenius se credea că disocierea se produce numai sub influența curentului electric.)

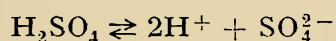
Scindarea, într-un dizolvant, a unei combinații chimice în ioni se numește disociație electrolitică.

Disociația electrolitică este un proces reversibil care se stabilește concomitent cu dizolvarea. Ea reprezintă un echilibru între substanța care disociază și ionii rezultați prin disociație.

Dacă o sare se dizolvă în apă, componenta metalică formează ionii încărcăți pozitiv, iar radicalul acid formează ionii încărcăți negativ; de exemplu :



Dacă un acid se dizolvă în apă, ionii de hidrogen sînt încărcăți pozitiv, iar radicalii acizi, încărcăți negativ; de exemplu :

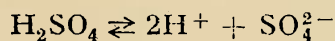


Dacă o bază se dizolvă în apă, componentul metalic formează ionii încărcăți pozitiv, iar grupele — OH, ioni încărcăți negativ; de exemplu :

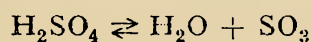


Prin urmare, ionii pot fi formați fie dintr-un singur atom, fie din mai mulți atomi (radicali).

Trebuie să se facă o deosebire între disociația electrolitică și disociația termică. Disociația electrolitică are loc spontan la dizolvare și produsele ei sînt ioni; disociația termică se produce în timp la încălzire și produsele ei sînt molecule neutre. De exemplu, pe cînd prin disociația electrolitică a acidului sulfuric rezultă ionii H^+ și SO_4^{2-} :



prin disociația termică rezultă apă și trioxid de sulf :

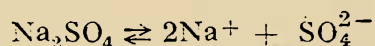


Ionii în soluție au proprietăți diferite de ale atomilor sau moleculelor respective. Astfel, ionii de sodiu nu descompun apa ca sodiul metalic și ionii de clor nu au culoarea galben-verzuie și mirosul clorului gazos; de asemenea, ionii de hidrogen există numai în soluție, pe când hidrogenul este un gaz foarte puțin solubil în apă; radicalul SO_4 nici nu poate exista în stare liberă, ci numai în soluție, ca ion negativ.

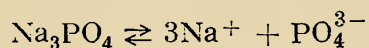
Electrolizii în soluții pot disocia în doi sau mai mulți ioni. Astfel, bromura de sodiu disociază în doi ioni:



sulfatul de sodiu disociază în trei ioni:



fosfatul trisodic disociază în patru ioni:



Soluțiile de electroliți luate în ansamblu sînt neutre; aceasta înseamnă că numărul sarcinilor purtate de ionii pozitivi trebuie să fie egal cu numărul sarcinilor purtate de ionii negativi. Astfel, în cazul bromurii de sodiu, sarcinile ionilor de brom sînt cantitativ egale cu sarcinile ionilor de sodiu; în cazul sulfatului de sodiu, sarcinile celor doi ioni de sodiu sînt egale cu sarcina ionului radical sulfat etc. Numărul de unități de sarcină electrică este indicat de valența ionului.

Pentru notarea ionilor, respectiv pentru indicarea sarcinii lor, se folosesc semnele $+$ și $-$ așezate sus, în dreapta simbolului, de exemplu: H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} .

Întrucît în soluția apoasă ionii se găsesc hidratați, adică înconjurați de molecule polare de apă (v. „Hidratarea ionilor“), pentru a-i deosebi de ionii nehidratați, ei ar trebui să fie notați în mod diferit. În literatură se obișnuiește uneori, pentru ionii hidratați, notarea cu puncte și virgule, de exemplu: $\text{H} \cdot \text{Na} \cdot \text{Ca} \cdot$, Cl' , NO_3' , SO_4' . (În această carte se folosește notația cu semnele $+$ și $-$.)

Prezența ionilor liberi în soluție explică proprietatea soluțiilor de electroliți de a conduce curentul electric, ținînd seamă că transportul electricității se face prin intermediul ionilor sau al electronilor. Formarea ionilor liberi explică și comportarea, în aparență deosebită, a soluțiilor de electroliți în ceea ce privește micșorarea presiunii de vapori, ridicarea punctului de fierbere, coborîrea punctului de solidificare sau neconcordanța cu valoarea presiunii osmotice calculate. Toate aceste proprietăți, după cum s-a arătat, depind de numărul de particule prezente în soluție. Faptul că, de exemplu, clorura de sodiu este formată din doi ioni, sau sulfatul de sodiu din trei ioni, explică de ce factorul lui van't Hoff se apropie de valoarea doi, respectiv trei, în cazul soluțiilor acestor săruri.

Fapte experimentale au arătat că factorul van't Hoff pentru o soluție de clorură de sodiu tinde la valoarea 2,0 la o diluție foarte mare

(*diluție infinită*); pentru soluții mai concentrate, valoarea lui este mai mică (de exemplu pentru o soluție 0,1 m, el are valoarea 1,87). Tot așa, pentru sulfatul de potasiu, cu valoarea limită 3,0 pentru i , în soluții concentrate valoarea acestui factor este mai mică (de exemplu, pentru o soluție 0,1 m, i are valoare 2,32). Asemenea abateri de la valoarea limită a factorului i cresc cu concentrația; ele sînt cu atît mai mari, cu cît valența ionilor substanței dizolvate este mai mare.

Dacă fiecare moleculă din soluție ar fi complet disociată în ioni, ar trebui ca factorul lui van't Hoff pentru soluția respectivă să aibă valoarea lui limită. Abaterile de la aceste valori manifestate de i nu se datoresc unei disociații incomplete, cum s-ar putea crede la prima vedere, ci se atribuie atracțiilor electrostatice între ionii cu semn opus din soluție (v. „Activitatea ionilor”).

Gradul de disociere. La mulți electroliți (v. „Electroliți slabi”), disociația electrolitică este o reacție reversibilă. Există un raport între cantitatea de substanță disociată în ioni liberi și cantitatea totală de substanță din soluție. *Fracțiunea de substanță dizolvată care este disociată în ioni liberi ce pot conduce curentul electric reprezintă gradul de disociere electrolitică a substanței respective, la o concentrație dată.* El se notează cu α . De exemplu, dacă într-o soluție de acid fosforic, din 100 molecule H_3PO_4 sînt disociate în ioni liberi 28 molecule, înseamnă că gradul de disociere este 0,28.

Gradul de disociere depinde de concentrația soluției. El crește cu diluția soluției.

După gradul de disociere în soluție apoasă, electroliții se împart în: *electroliți slabi*, care disociază puțin, și *electroliți tari*, care disociază aproape complet. Între aceste două categorii nu se poate trage însă o linie de separare, deoarece există electroliți care manifestă comportare intermediară, ca de exemplu sărurile metalelor de tranziție, cum ar fi sulfatii de mangan, de nichel, de fier, de cupru.

În tabela 18 se indică exemple de grade de disociere aparentă ale unor electroliți tari și slabi, determinate în soluție 0,1 n.

Tabela 18

<i>Electrolitul</i>	α	<i>Electrolitul</i>	α
Acid clorhidric	0,92	Hidroxid de sodiu	0,91
Acid azotic	0,92	Hidroxid de potasiu	0,91
Acid sulfuric	0,61	Hidroxid de amoniu	0,013
Acid fosforic	0,28	Clorură de sodiu	0,85
Acid acetic	0,013	Acetat de sodiu	0,80
Acid carbonic	0,017	Sulfat de zinc	0,40
Acid sulfhidric	0,0007	Clorură mercurică	< 0,01

Prin compararea comportării unor acizi poate fi demonstrată diferența de tărie între unii acizi: acidul clorhidric sau acidul azotic (ca acizi tari), acidul sulfuric sau acidul fosforic (ca acizi intermediari), acidul

acetic sau acidul carbonic (ca acizi slabi). Tăria unui acid, reprezentînd gradul lui de disociere în soluție, poate fi ilustrată prin viteza de reacție cu metale, cînd se pune hidrogen în libertate.

Ca demonstrație experimentală se introduc în trei flacoane cîte 50 ml soluție de : acid clorhidric, acid sulfuric și acid acetic, care conțin fiecare 1 ion-gram H^+ la litru ¹⁾ (soluții normale) și se adaugă cîte 5 g granule de zinc. Flacoanele se astupă cu dopuri străbătute de cîte un tub de sticlă legat de o eprubetă gradată, sau biuretă, umplută cu apă

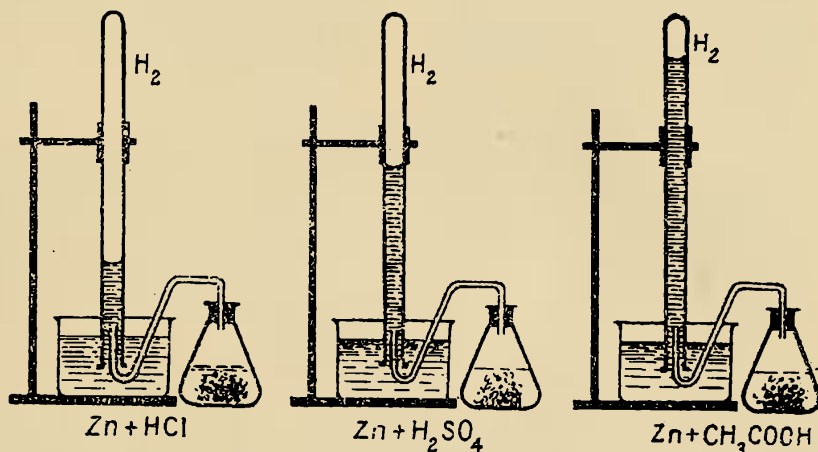
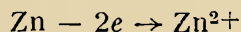


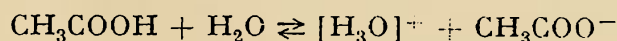
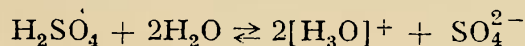
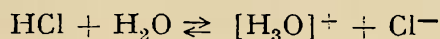
Fig. 99. Dispozitiv pentru ilustrarea tăriei diferiților acizi după viteza de degajare a hidrogenului.

și răsturnată într-un vas cu apă. Observîndu-se după un minut cantitățile de hidrogen colectate în eprubetele gradate (fig. 99) se constată că cea mai mare cantitate de hidrogen este în eprubeta legată de flaconul cu acid clorhidric, mai puțină în aceea legată de flaconul cu acid sulfuric și cantitatea cea mai mică în eprubeta legată de flaconul cu acid acetic.

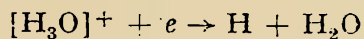
Explicația este următoarea : în toate cele trei cazuri reacția are loc între zinc și hidrogenul acidului. Zincul, cedînd cei doi electroni, trece în ioni de zinc :



Electronii zincului sînt cedați ionilor de hidrogen (respectiv de hidroniu) proveniți prin disociația acizilor :



care astfel se transformă în atomi :

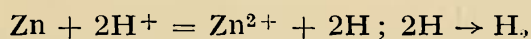


¹⁾ Ionul-gram este cantitatea, în grame, a unui ion de substanță. De exemplu un ion-gram Na^+ cîntărește 23 g ; un ion-gram SO_4^{2-} cîntărește 96 g ; un ion-gram OH^- cîntărește 17 g.

Reacția se poate scrie și în formă simplificată :



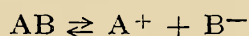
Prin urmare, reacția fundamentală între zinc și acid este :



Cu cât cantitatea de ioni de hidrogen va fi mai mare, cu atât această reacție se va desfășura mai intens. Cum cantitatea de ioni de hidrogen este dată de disociația acidului respectiv, faptul că în același interval de timp s-a degajat mai puțin hidrogen la acidul acetic decât la acidul sulfuric și la acesta mai puțin decât la acidul clorhidric, arată că gradul de disociere nu este același, ci scade în ordinea : $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{CH}_3\text{COOH}$.

Electroliți slabi. Majoritatea acizilor și bazelor organice, cum și câteva săruri anorganice sînt electroliți slabi. Deoarece electroliții slabi sînt puțin disociați în soluții apoase, înseamnă că în aceste soluții există un număr mic de ioni. Aceștia se influențează reciproc numai în mică măsură ; forțele de atracție care apar între ioni cu sarcini opuse sînt slabe, astfel încît pot fi neglijate. De aceea, soluțiile electroliților slabi pot fi considerate ca soluții diluate ideale.

Constanta de disociere Disociația electrolitică a electroliților slabi fiind o reacție de echilibru între molecule nedisociate și ionii din soluție, ea se poate nota în formă generală :



unde A^+ și B^- reprezintă ionii liberi rezultați prin disociația electrolitică a unui electrolit slab, AB.

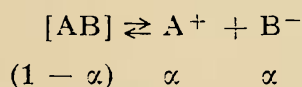
Cum acest echilibru se supune legii acțiunii maselor, constanta de echilibru este :

$$K = \frac{[\text{A}^+] \cdot [\text{B}^-]}{[\text{AB}]}$$

În acest caz, constanta de echilibru K se numește *constantă de disociere*. Cu cât un electrolit este mai puternic disociat, deci concentrația ionilor lui liberi este mai mare, cu atât constanta de disociere este mai mare. Prin urmare, constanta de disociere este funcție de gradul de disociere.

Relația între constanta de disociere și gradul de disociere al electroliților slabi a fost stabilită de W. Ostwald (1888).

Notînd cu c concentrația unei soluții (în mol/l) care are gradul de disociere α :



concentrațiile la echilibru vor fi :

$$\begin{aligned} [\text{AB}] &= (1 - \alpha)c \\ [\text{A}^+] &= [\text{B}^-] = \alpha c \end{aligned}$$

Introducînd aceste expresii în relația constantei de disociere se obține :

$$K = \frac{(\alpha c) \cdot (\alpha c)}{(1 - \alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)}$$

Această expresie, numită *legea diluției a lui Ostwald*, arată dependența gradului de disociere α de concentrație totală a soluției. Ea permite calcularea constantei de disociere a diferiților electroliți slabi, cînd li se cunoaște gradul de disociere, și invers.

Exemplu. Să se calculeze gradul de disociere al unei soluții 0,5 m de acid acetic, știind că constanta de disociere este $1,76 \cdot 10^{-5}$.

Rezolvare. Gradul de disociere se calculează cu relația :

$$K = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)}$$

adică :

$$\alpha^2 + \frac{K}{c} \alpha - \frac{K}{c} = 0$$

$$\alpha^2 + \frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{0,5} \alpha - \frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{0,5} = 0$$

Deci :

$$\alpha = 5,92 \cdot 10^{-3}.$$

Legea lui Ostwald se aplică bine electroliților slabi și intermediari, dar nu se aplică electroliților tari. Astfel, pentru acidul acetic, care este un electrolit slab, K se menține între valorile $1,81 \cdot 10^{-5}$ și $1,85 \cdot 10^{-5}$ cînd soluția se diluează de 100 ori. Pentru clorura de potasiu, care este un electrolit tare, pentru aceleași diluții, K variază între valorile 0,541 și 0,048, ceea ce înseamnă că în cazul electroliților tari, K nu mai reprezintă o constantă, ci variază cu concentrația soluției.

Electroliți tari. Foarte multe săruri, acizi și baze sînt electroliți tari. Sărurile care în stare solidă au o structură cristalină ionică, în soluție sînt complet ionizate. Tot așa, anumite substanțe cu molecule puternic polare, cum este acidul clorhidric, în soluție sînt practic complet disociate în ioni. Aceștia avînd sarcini electrice de semn contrar, manifestă în soluție atracție reciprocă, care este cu atît mai puternică cu cît soluția este mai concentrată, adică cu cît ionii sînt mai numeroși, deci mai apropiați între ei. Din cauza atracției electrostatice, fiecare ion se înconjoară de mai mulți ioni cu sarcini contrarii, care formează un nor ionic (o atmosferă ionică), avînd o sarcină rezultantă cu semn opus semnului ionului înconjurat. Deoarece ionul și norul său au sarcini de semn opus, există o atracție electrostatică între ei.

Teoria atracției interionice se aplică tuturor tipurilor de electroliți. În soluție diluată, ionii fiind relativ distanțați, influența reciprocă exercitată între ei este însă redusă.

Interpretarea cantitativă a *teoriei atracției interionice* se datorește lucrărilor lui *P. Debye* și *E. Hückel* (1923), cum și ale lui *L. Onsager* (1926).

Activitatea ionilor. Pentru a îndepărta un ion din norul lui ionic trebuie învinse forțele electrostatice, ceea ce necesită energie. *Fracțiunea de ioni eliberați din norii ionici respectivi reprezintă concentrația efectivă a ionilor în soluție, adică activitatea ionilor.*

Activitatea unui ion (a) este egală cu concentrația lui reală (c) înmulțită cu așa numitul *coeficient de activitate* (f_a):

$$a = f_a \cdot c.$$

Această relație reflectă interacțiunile care au loc în sistem. Cu cât concentrația soluției descrește, adică diluția ¹⁾ ei crește, cu atât distanța

Tabela 19

Variația coeficienților de activitate cu concentrația (la 25° C)

Electrolitul	Concentrația mol/1000 g H ₂ O		
	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³
Acid clorhidric	0,798	0,904	0,966
Acid sulfuric	0,379	0,543	0,837
Acid azotic	0,785	0,902	0,965
Hidroxid de sodiu	0,772	0,905	—
Clorură de sodiu	0,786	0,906	0,966
Sulfat de cupru	0,149	0,410	0,740
Sulfat de zinc	0,144	0,387	0,700

medie între ioni crește; puterea de atracție între ioni poate fi mai slabă datorită acțiunii ecranate a moleculelor apei. Norii ionici formându-se în mai mică măsură, coeficientul de activitate crește, atingînd valoarea 1 în cazul soluțiilor diluate ideale. Prin urmare, coeficientul de activitate reflectă abaterea unei soluții de electrolit de la comportarea ideală.

În tabela 19 se arată variația coeficienților de activitate a unor electroliți tari în funcție de concentrație (la 25°C).

Valoarea coeficientului de activitate este influențată și de valența ionilor. Astfel, la diluțiile respective, coeficienții de activitate pentru acidul clorhidric, acidul azotic, hidroxidul de sodiu și clorura de sodiu sînt aproape egali; tot așa la sulfatul de cupru și sulfatul de zinc.

Ca măsură a intensității cîmpului electric datorit ionilor într-o soluție folosește *tăria ionilor*. Aceasta, reprezentată prin simbolul μ , este definită ca semisuma termenilor obținuți prin înmulțirea concentrației fiecărui ion din soluție cu pătratul valenței lui:

$$\mu = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + \dots)$$

unde c_1, c_2, c_3 sînt concentrațiile ionilor de valență corespunzătoare z_1, z_2, z_3 .

¹⁾ Diluția este valoarea inversă a concentrației; ea reprezintă volumul în care este conținută o cantitate anumită de electrolit, de exemplu 1 val.

Exemplu. Să se calculeze tăria ionică a unei soluții 0,1 m de clorură de sodiu și a unei soluții 0,1 m de sulfat de sodiu.

R e z o l v a r e. Într-o soluție de clorură de sodiu există două specii de ioni monovalenți. Deci :

$$\mu = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1.$$

Într-o soluție de sulfat de sodiu există două specii de ioni, ionii monovalenți K^+ și ionii bi-valenți SO_4^{2-} . Deci

$$\mu = \frac{1}{2} (2 \cdot 0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2) = 0,3.$$

Pentru soluții diluate, la o tărie ionică pînă la 0,01, coeficienții de activitate se calculează cu relația :

$$\lg f = - Az^2 \sqrt{\mu}.$$

Constanta A are valoarea 0,509 pentru soluții diluate la 25°C.

Exemplu. Să se calculeze coeficientul de activitate al unei soluții 0,01 m de NaCl.

R e z o l v a r e. Se calculează tăria ionică :

$$\mu = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2) = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2) = 0,01.$$

Deci :

$$\lg f = - Az^2 \sqrt{\mu} = - 0,509 \cdot 1^2 \sqrt{0,01} = - 0,0509.$$

$$f = 0,889$$

Acțiunea dizolvantului. Proprietatea electroliților de a disocia în soluție apoasă în ioni liberi nu este numai o proprietate a substanței dizolvate; un rol important în acest proces îl are și dizolvantul, mai exact acțiunea reciprocă dintre substanța dizolvată și dizolvant. Cel mai uzual dizolvant este apa. Acțiunea dizolvantului este diferită după natura electrolitului. Cînd combinațiile chimice, care în stare solidă sînt alcătuite din ioni legați între ei prin forțe electrostatice, vin în contact cu apa, ale cărei molecule au moment electric, ionii electroliților atrag moleculele de apă, și anume : ionii negativi atrag moleculele de apă prin polul lor pozitiv, iar ionii pozitivi atrag moleculele de apă prin polul lor negativ. În modul acesta, cîmpul electric dintre ioni este slăbit. Pe măsura desprinderii ionilor din rețeaua cristalină, ei sînt imediat înconjurați de molecule de apă. Așadar, în urma dizolvării electrolitului nu se formează ioni liberi separați, ci asociații între ionii electrolitului și moleculele apei, adică *ioni hidratați*. În această formă ionii intră în soluție, unde formează norii ionici. În fig. 100 se arată schematic procesul de dizolvare în apă a unui cristal de clorură de sodiu.

Numărul moleculelor de apă fixate prin hidratare de către ioni este diferit; el este cu atît mai mare cu cît raza ionului este mai mică și sarcina lui este mai mare. De exemplu, ionul Be^{2+} formează cu apa un te-

trahidrat, $\text{Be}(\text{OH}_2)_4^{2+}$, pe cînd ionul Mg^{2+} , care are raza mai mare, formează un hexahidrat, $\text{Mg}(\text{OH}_2)_6^{2+}$.

Întrucît de cele mai multe ori nu se cunoaște numărul moleculelor de apă legate de un ion, adică gradul de hidratare al ionilor, în scriere se obișnuiește să se noteze numai ionii simpli.

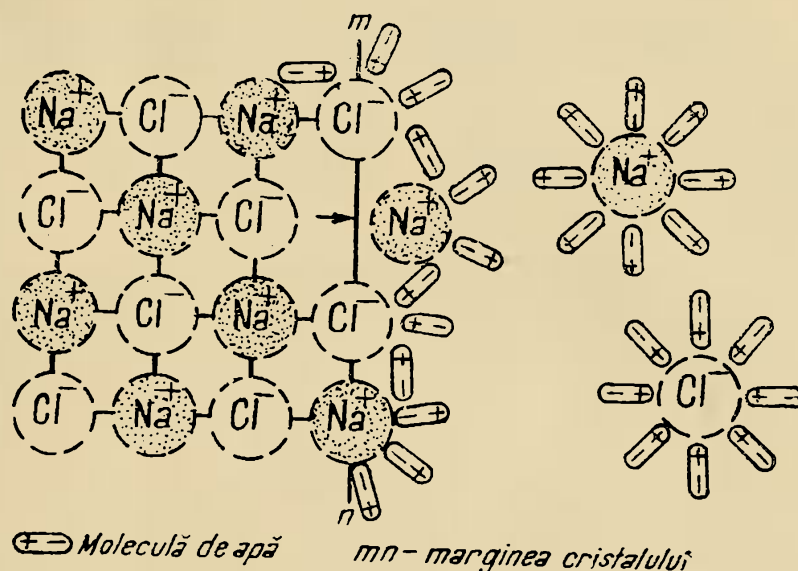
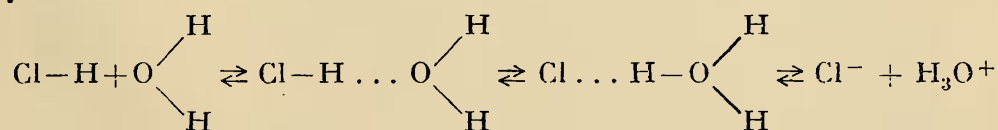


Fig. 100. Schema procesului de dizolvare în apă a unui cristal de clorură de sodiu.

În cazul substanțelor care prezintă în structura lor legături covalente și sînt formate din molecule polare, procesul formării ionilor hidratați este deosebit. Cînd aceste substanțe sînt dizolvate în apă, dipolii electrolitului se întîlnesc cu dipolii apei. Hidrogenul din acidul clorhidric este atras de oxigenul apei. Această atracție poate duce la o completă desprindere a hidrogenului sub formă de proton și trecerea lui la molecula de apă :



Prin urmare, în acest caz, disociația electrolitică este un proces chimic; ea este o reacție la care are loc transferul unui proton de la o substanță la alta (v. „Teoria transferului de proton“). Legătura covalentă între atomii de hidrogen și radicalul acid este ruptă. Perechea de electroni participanți ai legăturii covalente fiind deplasată spre radical, structura polară a electrolitului se transformă în structură ionică ¹⁾. De aceea, molecula de acid clorhidric disociază în ioni de clor și ioni de hidroniu, după cum

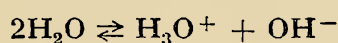
¹⁾ Un atom care, ca și atomul de hidrogen dintr-un acid, poate fi scindat, în anumite condiții, sub formă de ion de electrolit, se consideră legat *ionogen*. Noțiunea de legătură ionogenă nu specifică dacă ionul rezultat la disociație electrolitică se găsea sub formă de ion sau de atom în combinația nedisociată.

molecula de acid azotic disociază în ioni de azotat și ioni de hidroniu. În continuare are loc hidratarea ionilor și, eventual, formarea norilor ionici.

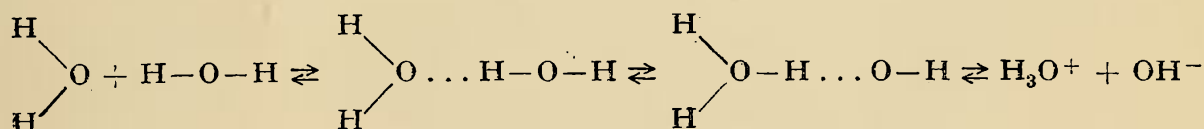
În afară de apă, mai există și alți dizolvanți în care procesul de disociație electrolitică decurge similar; condiția pe care trebuie să o îndeplinească acești dizolvanți este să aibă molecule puternic polare. De aceea, în acid formic, alcool etilic și acetonă, care au molecule polare, are loc procesul de disociație al unui electrolit, pe cînd în cloroform, eter, sulfură de carbon, benzen, ale căror molecule sînt nepolare, acest proces nu se produce.

Capacitatea ionizantă a diferiților dizolvanți este indicată de *constantă dielectrică* a substanței respective. (Prin constantă dielectrică se înțelege mărimea care arată de cîte ori forța de interacțiune a două sarcini este mai mică într-un mediu oarecare decît în vid.) În general, disociația unui electrolit în diferiți dizolvanți este cu atît mai înaintată, cu cît constanta dielectrică a dizolvantului este mai mare. Apa are o constantă dielectrică foarte mare (81); de aceea este un dizolvant deosebit de bun.

Disociația electrolitică a apei. Deși practic se consideră că apa pură nu disociază în ioni, măsurători exacte au arătat că, totuși, o foarte mică parte din apă disociază în ioni de hidrogen (mai exact în ioni de hidroniu) și ioni de hidroxid:



Această disociație se produce astfel:



S-a calculat că la 556 000 000 molecule de apă, numai una este disociată; prin urmare, gradul de disociere al apei este:

$$\alpha = \frac{1}{556\,000\,000} = 18 \cdot 10^{-10}.$$

Deoarece moleculele de apă disociază foarte puțin, concentrația moleculelor nedisociate de apă este mare și deci poate fi considerată constantă. Prin urmare, în expresia constantei de disociere electrolitică:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

produsul concentrației ionilor H_3O^+ și a ionilor OH^- , numit și *produsul ionic* al apei, este o mărime constantă. Astfel, la temperatura obișnuită:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = k_{\text{H}_2\text{O}} = 1,10 \cdot 10^{-14} \text{ ioni-gram/l.}$$

Produsul ionic al apei depinde de temperatură; de exemplu la 100°C el are valoarea $59,29 \cdot 10^{-14}$.

Concentrația ionilor de hidrogen. Cum în apa pură concentrația ionilor de hidroniu este egală cu concentrația ionilor de hidroxid, înseamnă că :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ ioni-gram/l.}$$

Pentru ușurință, concentrația ionilor de hidrogen (sau a ionilor de hidroxid) se notează numai cu exponentul respectiv, luat cu semn schimbat ¹⁾. Această valoare se numește *indice de hidrogen* și se notează cu simbolul *pH*. Deci, în loc să se scrie că într-o soluție concentrația în ioni H_3O^+ este de 10^{-7} , se scrie $\text{pH} = 7$.

Exemplul 1. Să se calculeze *pH*-ul unei soluții care are concentrația în ioni de hidrogen $3,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$.

Rezolvare.

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = \lg 3,4 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4,47$$

Deci *pH*-ul soluției este 4,47.

Exemplul 2. Să se calculeze concentrația în ioni de hidrogen a unei soluții care are *pH*-ul 9,45.

Rezolvare.

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg 9,45$$

$$\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,55 - 10$$

Deci :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,55 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$$

Exemplul 3. Știind că *pH*-ul unui acid monobazic, de concentrație 0,15 mol/l, are valoarea 2,35, să se calculeze constanta de disociere a acidului.

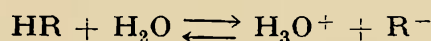
Rezolvare. Se calculează întâi concentrația în ioni de hidrogen a soluției :

$$-\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH} = 2,35$$

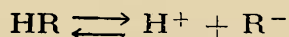
$$\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,65 - 3$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,47 \cdot 10^{-3}$$

Deoarece acidul disociază după schema :



sau, simplificat :



rezultă că anionii și cationii au aceeași concentrație :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{R}^-] = 4,47 \cdot 10^{-3}$$

Acidul nedisociat are atunci concentrația :

$$[\text{HR}] = 0,15 - 0,00447.$$

¹⁾ Această mărime reprezintă logaritmul zecimal, cu semn schimbat, al concentrației ionilor de hidrogen din soluție :

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Valoarea constantei de disociere este :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{R}^-]}{[\text{HR}]} = \frac{(4,47 \cdot 10^{-3})^2}{(0,15 - 0,00447)} = 1,37 \cdot 10^{-4}$$

Constanta de disociere este deci $1,37 \cdot 10^{-4}$

Concentrația ionilor de H_3O^+ și OH^- într-o soluție este un factor important, deoarece arată gradul de aciditate sau alcalinitate al soluției.

În soluțiile neutre, concentrațiile ionilor H_3O^+ și OH^- fiind egale între ele și deci egale fiecare cu 10^{-7} ioni-gram/l, înseamnă că $\text{pH} = 7$.

Acizii în soluție disociază în ioni H^+ , respectiv H_3O^+ (v. „Acizii“), care măresc astfel numărul de ioni H_3O^+ proveniți din disociația apei.

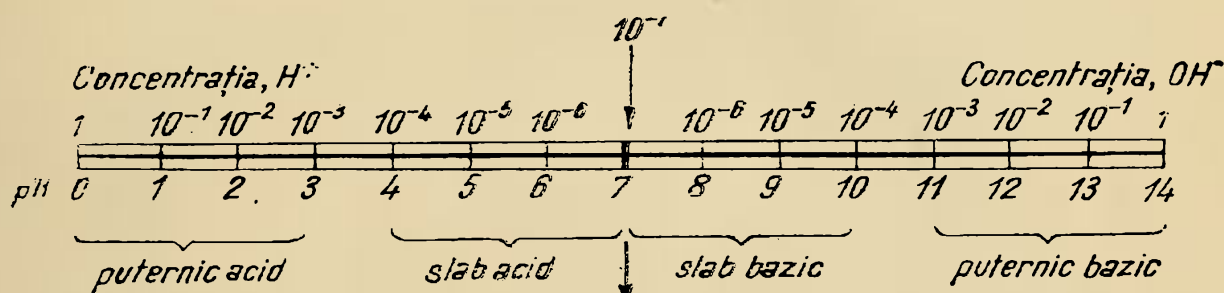


Fig. 101. Comparație între valorile pH-ului și concentrația ionilor H^+ și OH^+

De aceea, concentrațiile de ioni H_3O^+ într-o soluție acidă sînt mai mari decît 10^{-7} . Produsul ionic al apei fiind constant, concentrația ionilor OH^- trebuie să fie mai mică decît 10^{-7} . (Ionii OH^- proveniți de la disociația apei sînt neutralizați în parte de excesul ionilor H_3O^+ .) Cum concentrația ionilor H_3O^+ este mai mare decît 10^{-7} , rezultă că pH-ul soluțiilor acide este mai mic decît 7.

Bazele în soluție disociază în ioni OH^- (v. cap. „Bazele“), care măresc numărul ionilor OH^- proveniți de la disociația apei. De aceea, concentrația ionilor OH^- într-o soluție bazică este mai mare decît 10^{-7} . Produsul ionic al apei fiind constant, concentrația ionilor H_3O^+ trebuie să fie mai mică decît 10^{-7} . (Ionii H_3O^+ proveniți de la disociația apei sînt neutralizați în parte de excesul ionilor OH^- .) Cum concentrația ionilor H_3O^+ dintr-o soluție bazică este mai mică decît 10^{-7} , înseamnă că pH-ul unei soluții bazice este mai mare decît 7.

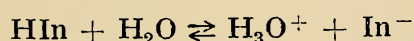
În fig. 101 se arată relația care există între tăria unui acid, respectiv a unei baze, și pH-ul soluției.

Măsurarea pH-ului se face cu ajutorul unor aparate electrice speciale de mare precizie, numite pH-metre, sau mai simplu, cu ajutorul indicatorilor acid-bază.

Indicatorii acid-bază sînt substanțe care își schimbă culoarea într-un domeniu de pH, sub acțiunea acizilor și bazelor.

Virajul indicatorului (schimbarea culorii) se datorește unor schimbări ale disociației moleculelor sale; se produce un echilibru chimic între două forme diferit colorate ale indicatorului. De exemplu, la turnesol, între

forma roșie, care poate fi reprezentată prin formula HIn , și forma albastră, In^- , obținută din reacția de disociație, există echilibrul (notat simplificat) :



Variația culorii în funcție de concentrația în ioni H_3O^+ este datorită participării acestor forme la echilibru. În soluție acidă, unde concentrația în ioni H_3O^+ este mare, echilibrul este deplasat spre stînga; indicatorul ia forma acidă (HIn). În mediu alcalin, unde concentrația în ioni OH^- este mare, aceștia se combină cu ionii H_3O^+ , reducînd concentrația lor și echilibrul este deplasat spre dreapta; indicatorul ia forma bazică (In^-).

Legea acțiunii maselor pentru relația de mai sus se poate scrie :

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = K_{\text{ind}}.$$

Cînd cele două forme ale indicatorului există în concentrații egale, adică $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] = 1$, atunci $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{ind}}$. Prin urmare, constanta K_{ind} a indicatorului reprezintă valoarea concentrației ionilor de hidrogen pentru care indicatorul virează.

Acest viraj se face pentru o anumită concentrație de ioni H_3O^+ și se întinde deci pe un anumit domeniu de $p\text{H}$. De exemplu, pentru turnesol,

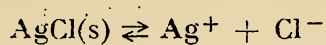
Indicatori	1	2	3	4	5	6	pH	8	9	10	11	12	13	14
Tropeolină OO		roșu $\rightleftharpoons$ galben												
Metiloranj			roșu $\rightleftharpoons$ portocaliu											
Roșu de metil				roșu $\rightleftharpoons$ galben										
Albastru brom-timol						galben $\rightleftharpoons$ albastru								
Roșu crezol							galben $\rightleftharpoons$ roșu							
Fenolftaleină								incolor $\rightleftharpoons$ roșu						
Galben alizarină										galben $\rightleftharpoons$ violet				
Tropeolină O												galben $\rightleftharpoons$ brun		

Fig. 102. Indicatori de $p\text{H}$ și domeniul lor de viraj.

intervalul de viraj de la roșu la albastru se extinde de la $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5}$ la $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8}$, adică pentru $p\text{H}$ între 5 și 8. Fiecare indicator își are domeniul său de viraj. În fig. 102 sînt arătați cîțiva indicatori mai importanți.

Produsul de solubilitate. Cînd o soluție este saturată cu o sare cu solubilitate mică, atunci între sarea solidă în exces și ionii în soluție există

un echilibru. De exemplu, în cazul clorurii de argint, AgCl , o sare foarte puțin solubilă, echilibrul este :



constantă de echilibru fiind :

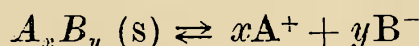
$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

La acest echilibru, sistemul fiind eterogen, AgCl ca fază solidă nu intervine în legea acțiunii maselor, astfel încît expresia devine :

$$K = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Constanta K reprezintă *produsul de solubilitate* al clorurii de argint (valoarea ei este $1,61 \cdot 10^{-10}$).

Considerînd, în general, o soluție saturată a unui electrolit $A_x B_y$ care poate disocia în ioni A^+ și B^- :



expresia produsului de solubilitate este :

$$K_s = [A^+]^x \cdot [B^-]^y$$

Mai exact, ținînd seamă că aceste concentrații sînt de fapt activitățile ionilor, expresia produsului de solubilitate este :

$$K_s = (c_{A^+}^x \cdot f_{A^+}^x) (c_{B^-}^y \cdot f_{B^-}^y)$$

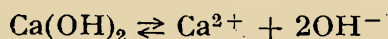
$$K_s = (c_{A^+}^x \cdot c_{B^-}^y) f_{\pm}^{x+y}$$

prin $f_{\pm}^{x+y}$ notîndu-se coeficientul de activitate mediu al ionilor A^+ și B^- soluție.

Aceste expresii arată că : *dacă o soluție este saturată cu o sare, produsul concentrațiilor (activităților) ionilor componenți, ridicate la puterile respective, este constant.*

Exemplu. Să se calculeze concentrația în ioni hidroxid, OH^- , a unei soluții saturate de hidroxid de calciu, știind că produsul de solubilitate este $5,47 \cdot 10^{-6}$.

R e z o l v a r e. Deoarece hidroxidul de calciu disociază după reacția :



produsul de solubilitate este :

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

Dacă solubilitatea hidroxidului de calciu este c mol/l, atunci în soluție se găsesc c ioni Ca^{2+} /l și $2c$ ioni OH^- /l. Deci :

$$5,47 \cdot 10^{-6} = (c)(2c)^2 = 4c^3,$$

adică :

$$c = \sqrt[3]{\frac{5,47 \cdot 10^{-6}}{4}} = 1,11 \cdot 10^{-2}$$

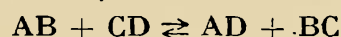
Deci, concentrația în ioni OH^- a soluției este $2c = 2 \cdot 1,11 \cdot 10^{-2} = 2,22 \cdot 10^{-2}$ ioni OH^- /l

Un adaos de substanță străină care conține una din speciile de ioni ale substanței dizolvate micșorează solubilitatea acesteia. De exemplu, adăugarea de HCl într-o soluție saturată de NaCl înseamnă o creștere a concentrației în ioni Cl^- . Pentru menținerea constantă a produsului de solubilitate trebuie să se micșoreze concentrația în ioni Na^+ , deci are loc separarea de clorură de sodiu.

Dacă între substanța adăugată și substanța dizolvată are loc însă o acțiune chimică, de exemplu formarea unei combinații complexe, atunci adăugarea unui electrolit duce la creșterea solubilității sării dizolvate. Astfel, un adaos de cianură de potasiu, KCN, la o soluție de azotat de argint, AgNO_3 , solubilizează cianura de argint, AgCN , greu solubilă, prin formarea ionilor complecși $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

Un adaos de substanță compusă din ioni străini mărește solubilitatea sării dizolvate. Prin mărirea concentrației în ioni se intensifică interacțiunile dintre ei, adică coeficienții de activitate se micșorează. Pentru ca produsul de solubilitate să rămână constant trebuie să crească concentrațiile în ioni, ceea ce înseamnă solubilizarea substanței.

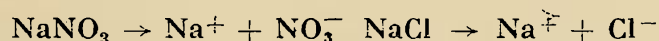
Reacțiile electrolitelor în soluții. Foarte multe reacții între electroliti sînt reacții de dublu schimb. În formă generală, o asemenea reacție de dublu schimb poate fi reprezentată în modul următor :



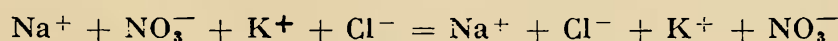
Dacă se consideră reactanții AB și CD ca fiind electroliti tari, adică disociați în ionii respectivi A^+ , B^- și C^+ , D^- , atunci formarea produselor de reacție AD și BC depinde de solubilitatea și capacitatea de disociere a lor. Sînt posibile două cazuri :

- produsele de reacție sînt electroliti tari ;
- unul sau ambele produse de reacție sînt electroliti slabi sau substanțe insolubile.

Ca exemplu, pentru primul caz se consideră amestecarea unei soluții de azotat de sodiu, NaNO_3 , cu o soluție de clorură de potasiu, KCl . Ar trebuie să rezulte clorură de sodiu, NaCl , și azotat de potasiu, KNO_3 . Dar atît azotatul de sodiu și clorura de potasiu, cît și clorura de sodiu și azotatul de potasiu sînt electroliti tari :



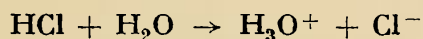
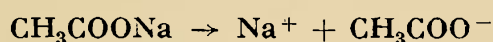
Prin urmare, atît înainte cît și după amestecarea soluțiilor, în soluție se găsesc cei patru ioni : Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- :



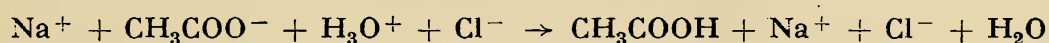
adică din punct de vedere ionic nu s-a produs o reacție chimică.

Ca exemplu, pentru cazul formării ca produs de reacție a unui electrolit slab, se consideră reacția între acetatul de sodiu, CH_3COONa , și

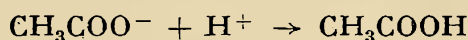
acidul clorhidric, HCl . Ambii reactanți sînt electroliți tari, deci în soluție, practic, disociați în ioni :



După amestecarea soluțiilor, respectiv a ionilor Na^+ , CH_3COO^- , H_3O^+ și Cl^- , ionii CH_3COO^- vor forma cu ionii H_3O^+ molecule nedisociate de acid acetic, CH_3COOH , care este un electrolit slab, pînă cînd în soluție rămîn numărul de ioni CH_3COO^- și H_3O^+ corespunzător constantei de disociere a acidului acetic. Cum aceste cantități de ioni sînt însă neglijabile față de cantitățile inițiale de ioni respectivi, reacția între acetatul de sodiu și acidul clorhidric este :

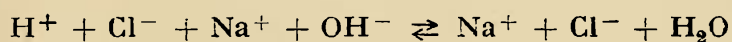


adică ;

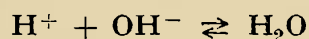


Această reacție reprezintă de fapt dezlocuirea unui acid slab dintr-o sare a lui de către un acid tare.

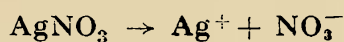
Un alt exemplu de acest tip de reacție este reacția de neutralizare între acizi tari și baze tari, cum este reacția între acidul clorhidric, HCl , și hidroxidul de sodiu, NaOH , cînd rezultă clorura de sodiu, NaCl , un electrolit tare, și apa, H_2O , care practic poate fi considerată că nu este disociată în ioni :



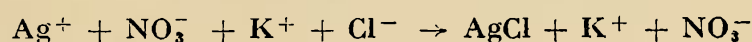
adică :



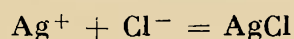
Analog reacțiilor care duc la formarea unui electrolit slab decurg și reacțiile care duc la formarea unui precipitat sau a unui gaz. Un exemplu de formare a unui precipitat îl prezintă reacția dintre azotatul de argint, AgNO_3 , și clorura de potasiu, KCl . Ambii reactanți sînt electroliți tari, astfel încît în soluție se găsesc ca ioni Ag^+ și NO_3^- , respectiv K^+ și Cl^- :



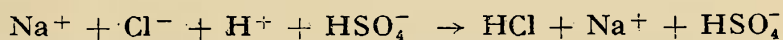
La amestecarea celor două soluții, ionii Cl^- și Ag^+ formează clorura de argint, AgCl , un precipitat alb, insolubil, iar în soluție rămîn numai cantitățile de ioni Ag^+ și Cl^- corespunzătoare produsului de solubilitate a clorurii de argint. Cum aceste cantități sînt neglijabile, reacția se poate scrie :



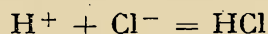
adică :



Similar reacțiilor care duc la formarea unui precipitat sînt și reacțiile care duc la formarea unui gaz care se degajă. Ca exemplu se consideră reacția dintre clorura de sodiu, NaCl , și acidul sulfuric, H_2SO_4 , cînd rezultă sulfat acid de sodiu, NaHSO_4 , un electrolit tare, și acid clorhidric, HCl , sub formă de gaz, care se degajă :

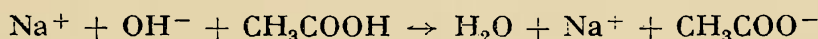


adică :

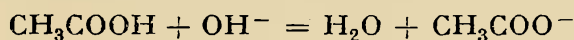


Prin urmare, pentru ca între electroliti tari în soluție să se producă reacție de dublu schimb, trebuie ca să se îndepărteze ioni din soluție, prin formarea, ca produse de reacție, fie a unor substanțe slab disociate, fie a unor substanțe practic insolubile, care se separă din soluție sub formă de precipitat sau sub formă de gaz.

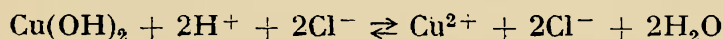
Tot ca reacții în soluții de electroliti se poate analiza reacția între un electrolit tare și un electrolit slab, ca de exemplu reacția între hidroxidul de sodiu, NaOH , și acidul acetic, CH_3COOH , cînd rezultă concomitent cu apa și un număr mare de ioni CH_3COO^- :



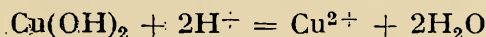
adică :



De asemenea trebuie menționate reacțiile de solubilizare a unei substanțe insolubile sub acțiunea unui reactant, ca de exemplu solubilizarea hidroxidului de cupru, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, substanță insolubilă, de către acidul clorhidric, HCl :



adică :



Deci, pentru solubilizarea unui electrolit greu solubil trebuie ca unul din ionii pe care electrolitul îi pune în libertate în soluție să fie legat.

CONDUCTIBILITATEA ELECTROLITILOR

Transportul curentului electric prin soluții. Există diferite substanțe capabile să conducă curentul electric ; după modul cum se produce transportul curentului electric se deosebesc *conductori metalici* (sau *electronici*) și *conductori electrolitici* (sau *electroliti*).

În primul caz, curentul este transportat de electroni, în al doilea caz, de ioni. Pentru ilustrare se leagă de bornele unui acumulator un conductor metalic (o sîrmă), adică se încheie un circuit electric. Trecerea curentului electric prin metale înseamnă un flux de electroni spre polul pozitiv al sursei de curent (fig. 103, a).

După cum se va arăta (v. „Metale“), în cristalele de metal există benzi de energie ocupate parțial, de electroni „liberi”. Când se aplică metalului o tensiune electrică, electronii din banda de energie parțial ocupată sînt ridicați în nivele puțin mai înalte, neocupate, din aceeași bandă. Ei se pot mișca apoi liberi de la un atom (sau ion) la altul, permițînd astfel transmiterea electricității. Prin urmare, trecerea curentului electric prin conductori metalici nu este practic însoțit de o deplasare de materie.

Dacă se folosește o celulă electrolitică formată din doi electrozi cufundați într-o soluție de electrolit și legați de o sursă de forță electromotoare (fig. 103, b), se închide de asemenea un circuit electric. La aplicarea unei tensiuni electrice, între electrozi se formează un câmp electric; mișcarea, pînă atunci dezordonată, a ionilor în soluție, se transformă în mișcare dirijată, și anume: ionii pozitivi, în direcția electrodului negativ și ionii negativi, în direcția electrodului pozitiv. Prin urmare, trecerea curentului electric printr-un electrolit este însoțită de deplasare de materie. Această deplasare de materie se manifestă prin variații de concentrație și deci prin separare de substanțe la punctele de intrare și ieșire a curentului electric în soluția electrolitului. Procesul se numește *electroliză*.

Electrodul legat de polul negativ al sursei de curent devine polul negativ al celulei electrolitice; el se numește *catod*. În mod similar, electrodul legat de polul pozitiv al sursei de curent devine polul pozitiv al celulei; el se numește *anod*. Ionii încărcăți pozitiv fiind atrași de catod se numesc *cationi*, iar ionii încărcăți negativ fiind atrași de anod se numesc *anioni*.

Forța electromotoare aplicată, pe lîngă dirijarea în soluție a ionilor spre electrozii respectivi, produce și o mișcare a electronilor de la anod la catod, prin circuitul exterior al celulei. Se înțelege că trecerea curentului electric prin o soluție este posibilă atît timp cît există ioni liberi în soluție.

Electroliza. Pot fi supuși electrolizei săruri, acizi sau baze dizolvate, cum și unele săruri și hidroxizi în stare topită.

Electroliza electrolitilor în soluție. Când un cation ajunge la catod, el primește electroni, care sînt disponibili la acest electrod, astfel încît sarcina lui este neutralizată. Deci, ionii de metal sau de hidrogen trec în atomii respectivi. Tot așa, cînd un anion ajunge la anod, el cedează elec-

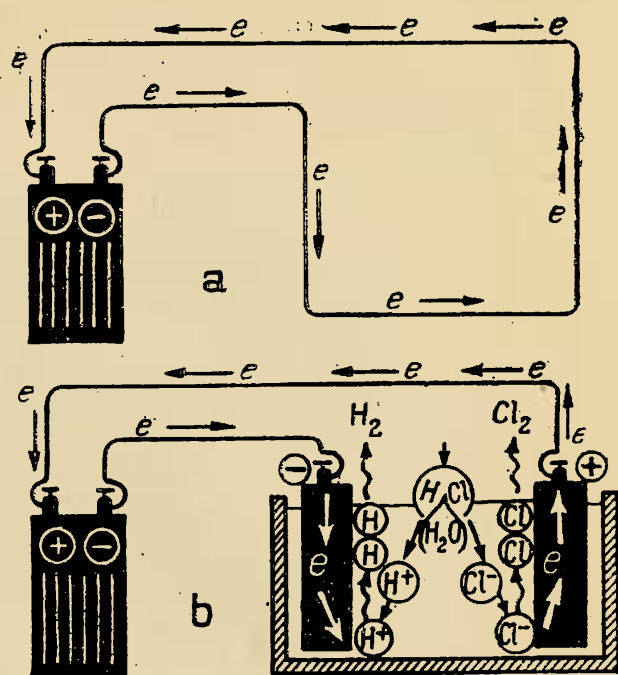
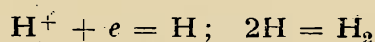


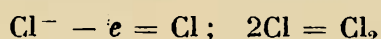
Fig. 103. Schema fenomenelor care au loc la trecerea curentului electric :

a — prin metale; b — prin soluție de electrolit.

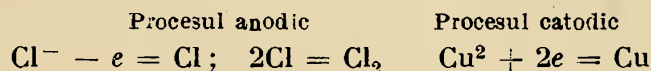
troni trecînd în atom sau grupă de atomi (radical). De exemplu, în cazul unei soluții de acid clorhidric, la aplicarea unei tensiuni la electrozi, ionii H^+ sînt dirijați spre catod unde, acceptînd cîte un electron din circuit, se neutralizează; se spune că ionii se descarcă. Atomii de hidrogen rezultați se unesc formînd molecule. În modul acesta la catod se degajă hidrogen :



Ionii Cl^- sînt dirijați spre anod unde, cedînd un electron, se neutralizează; atomii de clor rezultați se unesc formînd molecule; prin urmare, la anod se degajă clor :



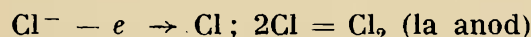
Tot așa, dacă se supune electrolizei o soluție de clorură de cupru $CuCl_2$, procesul decurge similar electrolizei soluției de acid clorhidric, în sensul că la anod se degajă clor, iar la catod se depune cupru metalic.



Așa se explică de ce trecerea curentului electric prin soluția de electrolit este însoțită de separare de substanțe la electrozi.

O data însă cu ionii electrolitului se îndreaptă spre electrozi și ionii proveniți din disociația apei, astfel încît la catod vor exista ionii pozitivi ai electrolitului și ionii H^+ (respectiv H_3O^+) ai apei, iar la anod, ionii negativi ai electrolitului și ionii OH^- ai apei. Descărcarea ionilor se face în general în raport cu poziția lor din seria tensiunilor electrochimice.

Electroliza electrolitelor topiți. Există săruri și diferiți hidroxizi de metale care în stare topită conduc curentul electric. Astfel, sodiul, potasiul, calciul, magneziul, aluminiul se obțin prin electroliza topiturilor combinațiilor lor. De exemplu, sodiul se obține prin electroliza clorurii de sodiu topite :



Trecerea curentului electric prin clorura de sodiu în stare topită se explică prin creșterea mobilității ionilor ei. După cum se știe, ionii clorurii de sodiu formează nodurile rețelei cristaline; ei nu au mobilitatea, ci doar oscilează în jurul poziției lor. La temperatura înaltă la care are loc topirea clorurii de sodiu ($801^\circ C$), legăturile între ionii Na^+ și Cl^- slăbesc, rețeaua cristalină se distruge și ionii capătă o mobilitate mare; ei se pot mișca în orice direcție și astfel pot conduce curentul electric ca și în soluții.

Electroliza, proces de oxidare și reducere. Deoarece la electroliză se produc transformări prin acceptare de electroni la catod și cedare de electroni la anod, rezultă că orice proces electrolitic anodic este un proces de

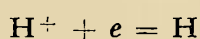
oxidare, iar cel catodic este un proces de reducere. Din exemplele date de electroliză, cedarea de electroni de către ionii Cl^- la anod reprezintă oxidarea lor la atomi de clor; este o *oxidare anodică*. Tot așa, acceptarea de electroni de către ionii H^+ (respectiv Cu^{2+}), la catod reprezintă reducerea lor la atomi de hidrogen (respectiv de cupru); este o *reducere catodică*.

Legile lui Faraday. Între cantitatea de electricitate care trece printr-un electrolit și cantitatea de substanță depusă prin electroliză există anumite relații, cunoscute ca legile lui M. Faraday, după numele celui care le-a stabilit pe bază experimentală (1833).

Prima lege: Cantitatea de substanță care se transformă pe electrozi, adică se depune sau se dizolvă în timpul electrolizei, este proporțională cu cantitatea de electricitate ce trece prin soluție.

A doua lege: Cantitățile de diferite substanțe depuse sau dizolvate la electrozi de aceeași cantitate de electricitate sînt proporționale cu echivalenții lor chimici.

Pentru ca prin electroliza acidului clorhidric să se pună în libertate un atom de hidrogen, este necesar un electron (pentru neutralizarea ionului de hidrogen):



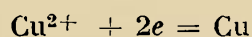
Pentru punerea în libertate a unui atom-gram de hidrogen sînt deci necesari $6,023 \cdot 10^{23}$ electroni (deoarece 1 atom-gram conține $6,023 \cdot 10^{23}$ atomi). Cum un electron are ca sarcină $4,8028 \cdot 10^{-10}$ u.e.s. și ținînd seamă că $3 \cdot 10^9$ u.e.s. formează un coulomb, cantitatea de electricitate necesară pentru a pune în libertate un atom-gram de hidrogen este:

$$\frac{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 4,8028 \cdot 10^{-10}}{3 \cdot 10^9} = 96.500 \text{ coulombi}$$

Ea se numește *un faraday* și are simbolul F.

Pentru a pune în libertate 2 atomi-gram de hidrogen este necesară o cantitate dublă de electricitate, adică 2 F; pentru 3 atomi-gram de hidrogen sînt necesari 3F etc.

Pentru ca prin electroliza unei soluții de clorură cuprică să se depună la catod un atom de cupru sînt necesari doi electroni:



Prin urmare, pentru punerea în libertate a unui atom-gram de cupru vor fi necesari 2F. În mod similar, pentru punerea în libertate a unui atom gram de aluminiu (din soluția unei sări solubile de aluminiu) sînt necesari 3F și așa mai departe. Aceasta înseamnă că o cantitate de electricitate de 1F poate pune în libertate 1 atom-gram de hidrogen, 1/2 atom-gram de cupru, 1/3 atom gram de aluminiu etc. Or, aceste cantități reprezintă tocmai echivalenții-gram ai substanțelor respective. De aceea, în cazul în care cantitatea de curent electric este trecut prin soluții de: acid clorhidric, acid sulfuric, azotat de argint, sulfat de cupru, clorură ferică

(fig. 104), cantitățile de hidrogen, argint, cupru și fier puse în libertate de 1F sînt :

$$1,008 \text{ g H}_2; 107,87 \text{ g Ag}; \frac{63,54}{2} \text{ g Cu}; \frac{55,85}{3} \text{ g Fe}$$

Prin urmare, un faraday reprezintă cantitatea de electricitate care trebuie trecută printr-un electrolit ca să pună în libertate un echivalent-gram de substanță.

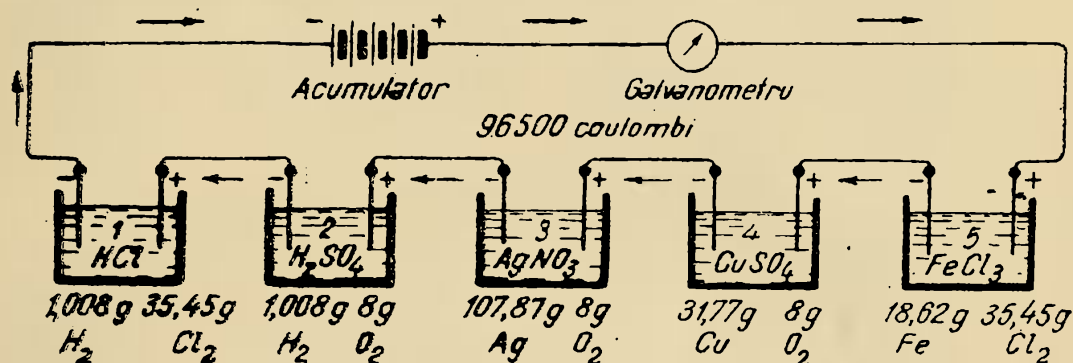


Fig. 104. Ilustrarea legii lui Faraday.

Cu ajutorul legii a doua a lui Faraday se poate calcula cantitatea de substanță depusă de o cantitate de electricitate. În relația:

$$G = \frac{E}{96\,500} Q,$$

G este cantitatea de substanță pusă în libertate la electroliză, în g;

E — echivalentul-gram al substanței;

Q — cantitatea de electricitate, în C.

Relația se mai poate exprima în funcție de intensitatea și de timpul de trecere a curentului. Deoarece :

$$Q = It,$$

în care : I reprezintă intensitatea curentului, în A ; t — timpul, în s, cantitatea de substanță pusă în libertate la electroliză este :

$$G = \frac{E}{96\,500} It.$$

Întrucît un curent electric de 1 F pune în libertate la electrozi un echivalent-gram de substanță, înseamnă că $E/96\,500$ reprezintă cantitatea de substanță pusă în libertate de 1 C; ea reprezintă *echivalentul electrochimic* al substanței. Astfel, în cazul hidrogenului, argintului, cuprului și fierului :

	H ₂	Ag	Cu	Fe
echivalent-gram :	1,008 g	107,87 g	$\frac{63,54}{2}$ g	$\frac{55,85}{3}$ g
echivalent electrochimic :	$\frac{1,008}{96\,500}$ g	$\frac{107,87}{96\,500}$ g	$\frac{63,54}{2 \cdot 96\,500}$ g	$\frac{55,85}{3 \cdot 96\,500}$ g

Exemplul 1. Cîte grame de argint se pun în libertate la catod la trecerea printr-o soluție de AgNO_3 a unui curent cu intensitatea de 3 A, timp de 10 min?

R e z o l v a r e . Se aplică formula :

$$G = \frac{E}{96\,500} It,$$

în care : $E = 107,87 \text{ g}$; $I = 3 \text{ A}$; $t = 600 \text{ s}$.

Rezultă :

$$G = \frac{107,87}{96\,500} 3 \cdot 600 = 2 \text{ g.}$$

Exemplul 2. Câți coulombi trebuie trecuți prin soluția unei sări de cupru pentru ca să se pună în libertate 1 g cupru ?

R e z o l v a r e . Din formula :

$$G = \frac{E}{96\,500} Q,$$

în care :

$$G = 1 \text{ g și } E = \frac{63,54}{2} = 31,77$$

rezultă :

$$Q = \frac{96\,500}{31,77} = 3\,037 \text{ C.}$$

Legile lui Faraday se referă numai la *procesele primare*, prin care se înțeleg procesele de descărcare la electrozi.

Particulele descărcate nu rămân însă niciodată ca atare, ci reacționează mai departe, în mod diferit, după natura substanței, după intensitatea curentului electric, după prezența altor substanțe în celula electro-litică (electrozi, dizolvant etc.). Acestea reprezintă *procesele secundare* ale electrolizei.

Cu ajutorul legilor lui Faraday se pot calcula cantitățile teoretice care ar trebui să se separe prin depunere la electrozi la trecerea unui curent electric de anumită intensitate. *Raportul între cantitatea de substanță efectiv separată și cantitatea de substanță teoretică (calculată) reprezintă randamentul curentului electric (randamentul de curent).*

Exemplu. Să se calculeze capacitatea de producție lunară a unei instalații de obținere a zincului prin electroliza clorurii de zinc.

Instalația este de 2 000 kW, tensiunea la borne fiind 4,5 V, iar randamentul de curent 90 %. (Echivalentul zincului este 65,4.)

R e z o l v a r e . Puterea P fiind produsul dintre tensiunea V și intensitatea I a curentului, rezultă că $I = P/V$.

Această expresie, introdusă în legea lui Faraday, dă capacitatea de producție lunară de zinc, ținând seamă că randamentul de curent este de 90 %.

$$G = \frac{ItE}{F} = \frac{PtE}{V \cdot F} = \frac{(2\,000 \cdot 10^3) (30 \cdot 24 \cdot 3\,600) \cdot 65,4}{4,5 \cdot 96\,500} \cdot \frac{90}{100}$$

$$G = 39 \cdot 10^7 \cdot 0,9 = 35,1 \cdot 10^7 \text{ g.}$$

Producția lunară a instalației este deci de 351 t zinc.

Importanța electrolizei. Electroliza are o aplicație tot mai mare în tehnică. Astfel, prin electroliză se obțin multe produse chimice importante: soda caustică rezultă prin electroliza unei soluții apoase de clorură de sodiu (clorul și hidrogenul, rezultați concomitent, formează materiile prime pentru prepararea acidului clorhidric de sinteză); tot pe cale electrolitică se prepară hipocloriții de potasiu și de sodiu (KClO , NaClO), clorații de potasiu și de sodiu (KClO_3 , NaClO_3), permanganatul de potasiu (KMnO_4); prin descompunerea electrolitică a apei se obțin cantități mari de oxigen și hidrogen etc.

În metalurgie se folosește de multe ori electroliza pentru extragerea metalelor din compuși. De exemplu, sodiul sau magneziul se obțin prin electroliza clorurilor lor topite, sau aluminiul, prin electroliza oxidului de aluminiu. Tot așa, în multe cazuri, rafinarea (purificarea) metalelor se face pe cale electrolitică, de exemplu rafinarea cuprului, a zincului, a plumbului etc.

Viteza de migrare a ionilor. La aplicarea unei tensiuni la cei doi electrozi ai unei celule electrolitice, câmpul electric format are o intensitate, E , egală cu raportul între forța electromotoare, V , și distanța între electrozi, l :

$$E = \frac{V}{l}.$$

Sub influența acestui câmp electric ionii migrează spre electrozii corespunzători sarcinilor lor. *Drumul parcurs de ioni în direcția electrozilor în timpul unei secunde reprezintă viteza de migrare a ionilor respectivi.*

Viteza de migrare a ionilor este cu atât mai mare, cu cât forța electromotoare este mai mare și cu cât distanța între electrozi este mai mică.

Viteza de migrare a ionilor raportată la o intensitate de câmp de 1 V/cm se numește mobilitatea ionilor. Deci, între viteza de migrare a ionilor, u , mobilitatea ionilor, v , și intensitatea câmpului, E , există relația:

$$u = vE$$

Exemplu. Să se calculeze viteza de migrare a ionilor Cl^- la electroliza acidului clorhidric, într-o celulă electrolitică cu distanța între electrozi de 5 cm, când se aplică o tensiune de 5 V, cum și timpul necesar migrării ionilor Cl^- pe o distanță de 1 cm. (Mobilitatea ionilor Cl^- este $6,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$.)

Rezolvare. Întii se calculează intensitatea câmpului:

$$E = \frac{V}{l} = \frac{5}{5} = 1,0 \text{ V/cm}.$$

În acest caz, viteza de migrare este:

$$u = vE = 6,8 \cdot 10^{-4} \cdot 1,0 = 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}.$$

Durata parcurgerii de către ionii Cl^- a distanței de 1 cm în soluție este:

$$t = \frac{l}{u} = \frac{1}{6,8 \cdot 10^{-4}} = 1470 \text{ s} = 24,5 \text{ min}.$$

Procesele electrochimice necesită o durată relativ mare. Din cauza ciocnirilor permanente cu moleculele apei, ionii nu se deplasează de-a lungul liniilor de forță electrice, ci parcurg o traiectorie în zig-zag, deci mai lungă. De aceea, viteza reală a ionilor este mai mare decât viteza lor de migrare, care ține seamă numai de drumul drept spre electrod.

Mobilitate deosebit de mare manifestă ionii H^+ ($v=32,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$) și ionii OH^- ($v=18,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$) în comparație cu mobilitatea altor ioni, ca de exemplu Na^+ ($v=4,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$) sau $1/2 \text{ Cu}^{2+}$ ($v=4,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$), sau Cl^- ($v=6,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$) sau $1/2 \text{ SO}_4^{2-}$ ($v=7,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$)¹⁾.

Conductibilitatea electrică a soluțiilor de electroliți. Când un conductor metalic face parte dintr-un circuit electric, el opune o rezistență trecerii curentului; această rezistență depinde de natura metalului din care este format conductorul, de lungimea și secțiunea lui. Rezistența opusă trecerii curentului electric de un cub de metal cu latura de 1 cm se numește *rezistență specifică* sau *rezistivitate*. Și soluțiile electroliților au rezistivitate; ea este rezistența pe care o opune soluția cuprinsă între doi electrozi, așezați la distanța de $l = 1 \text{ cm}$, avînd fiecare suprafața de $a = 1 \text{ cm}^2$.

Rezistivitatea se notează cu ρ și se măsoară în $\Omega \cdot \text{cm}$. Inversul acestei valori, $1/\rho$, se numește *conductivitate specifică* sau *conductivitate*; ea se notează cu γ și se exprimă în $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$:

$$\gamma = \frac{l}{a\rho}.$$

Însă, pe cînd în cazul metalelor, conductivitatea este o caracteristică a acestora, în cazul soluțiilor de electroliți, conductivitatea depinde de concentrația soluției, și anume, la creșterea concentrației, ea crește pînă la un maxim, după care descrește (fig. 105).

Creșterea conductibilității specifice pînă la un maxim, o dată cu creșterea concentrației soluției, se atribuie măririi concentrației numărului de ioni. Concomitent se intensifică, însă, la electroliții tari atracția interionică, care duce la o scădere a conductibilității; în cazul electroliților slabi, o dată cu creșterea concentrației, scade gradul de disociere, deci concentrația ionilor este mai mică.

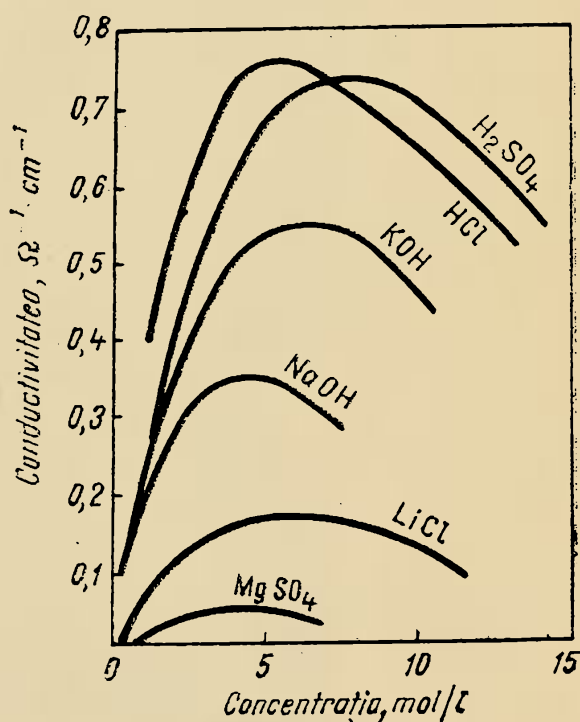


Fig. 105. Variația conductivității în funcție de concentrație.

¹⁾ Aceste valori sînt valabile pentru soluții cu diluție infinită, la 18°C.

După cum s-a arătat, atracția electrică între ioni pozitivi și negativi favorizează formarea norului ionic, cu sarcina rezultantă de semn opus sarcinii ionului central. La aplicarea unei forțe electromotoare, ioni tind să iasă din norii lor. Fiind însă de semn opus, între ionul central și norul lui există o atracție electrostatică, care încetinește mobilitatea ionului. Această mobilitate mai este încetinită și din cauza tendinței forței electromotoare aplicate să deplaseze norul ionic împreună cu moleculele asociate de apă de hidratare în direcție opusă celeia în care se deplasează ionul central.

Prin urmare, conductivitatea unei soluții depinde de concentrația și mobilitatea ionilor liberi; ea atinge valoarea maximă când numărul ionilor mobili liberi este cel mai mare.

Spre deosebire de conductorii metalici, a căror conductibilitate scade o dată cu creșterea temperaturii, la soluții de electroliți, conductibilitatea crește cu temperatura. Aceeasta se datorește în mare măsură scăderii viscozității soluției, dizolvantul opunând o rezistență mai mică migrării ionilor. În afară de aceasta, o dată cu creșterea temperaturii crește gradul de disociere la electroliții slabi și la apă, ceea ce reprezintă o mărire a numărului de ioni, deci și a conductibilității, iar la electroliții tari, interacțiunea ionilor și, deci, formarea norilor de ioni se face în mai mică măsură.

Soluțiile care conțin ioni cu sarcină electrică mai mare conduc mai bine curentul electric decât soluțiile cu același număr de ioni care au însă sarcina electrică mai mică. De aceea, când trebuie comparate diferite soluții, din punctul de vedere al conductibilității, se compară soluțiile care conțin cantități de electrolit cu aceeași sarcină electrică totală, adică soluțiile de concentrații echivalente. De exemplu, conform legii a doua a lui Faraday, într-o soluție de clorură de sodiu, unei molecule-gram de NaCl îi corespund ioni Na^+ și Cl^- , care au o sarcină electrică totală de $2F$. În cazul unei soluții de sulfat de sodiu, unei molecule-gram de Na_2SO_4 îi corespund ionii 2Na^+ și SO_4^{2-} , cu o sarcină electrică totală de $4F$. Prin urmare, o soluție care conține o moleculă-gram de NaCl/l (soluție 1 m) are aceeași sarcină electrică totală ca o soluție care conține $1/2$ moleculă-gram de Na_2SO_4 /l (soluție 0,5 m, respectiv 1 n).

Conductivitatea unei soluții care conține 1 echivalent-gram (val) de substanță dizolvată cuprinsă între doi electrozi care se găsesc la distanță de 1 cm se numește conductivitate echivalentă; ea se notează cu Λ și se exprimă în $[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2]$. Relația între conductivitate și conductivitate echivalentă este :

$$\Lambda = 1000 \frac{\gamma}{c}$$

unde c este concentrația soluției, în val/l.

Dacă se notează cu V (cm^3), volumul soluției conținând 1 val (echivalent-gram) de electrolit, atunci $V = 1000/c$ (neglijând diferența între ml și cm^3). Ca urmare, conductivitatea echivalentă a unei soluții de electrolit se poate defini :

$$\Lambda = \gamma V,$$

adică drept produsul dintre conductivitate și volumul conținând 1 val de elec-

trolit. (De fapt, unitățile în care se exprimă Λ sînt $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{val}^{-1}$, însă ultimul termen este de obicei omis, deoarece este cuprins în expresia conductivității echivalente.)

Importanța conductivității echivalente constă în faptul că este o măsură pentru capacitatea de conducere a tuturor ionilor produși de un echivalent-gram de electrolit la o concentrație dată.

Exemplu. Să se calculeze conductivitatea echivalentă a unei soluții 15 % de sulfat de sodiu știind că la temperatura respectivă conductivitatea este $0,0886 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, iar densitatea 1,14 g/ml.

Rezolvare. Se calculează întâi normalitatea soluției. Masa unui litru de soluție fiind: $M = 1\,000 \cdot 1,14 = 1\,140$ g, cantitatea de sulfat de sodiu este: $1\,140 \cdot 0,15 = 171$ g.

Deoarece masa moleculară a sulfatului de sodiu este 142, normalitatea soluției este:

$$n = \frac{171 \cdot 2}{142} = 2,4.$$

Conductivitatea echivalentă este deci:

$$\Lambda = \frac{\gamma \cdot 1000}{c} = \frac{0,0886 \cdot 1\,000}{2,4} = 36,8 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2.$$

În mod similar, *conductivitatea unei soluții care conține 1 mol de substanță dizolvată cuprinsă între doi electrozi care se găsesc la distanța de 1 cm se numește conductivitate molară. Ea se notează cu μ și se exprimă în $[\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2]$.*

Relația între conductivitate și conductivitate molară este:

$$\mu = 1\,000 \frac{\gamma}{c}$$

sau:

$$\mu = \gamma V$$

în care c este concentrația soluției, în mol /l;

V — volumul soluției care conține un mol de electrolit în 1 ml.

Spre deosebire de conductivitate, care scade o dată cu creșterea diluției electrolitului, conductivitatea echivalentă, ca și conductivitatea molară, crește cu creșterea diluției electrolitului pînă la o valoare constantă. Această valoare limită se numește *conductibilitate electrică la diluție infinită (conductibilitate limită)*.

Prin o soluție de diluție infinită nu trebuie înțeleasă deci apa pură, ci o soluție atît de diluată, încît diluări ulterioare nu mai schimbă conductivitatea echivalentă, care a atins valoarea limită.

După variația conductivității echivalente cu concentrația electrolitului se pot diferenția electrolizii tari de electrolizii slabi.

Electrolizii la care conductivitatea echivalentă nu variază mult cu concentrația soluției sînt electrolizi tari; electrolizii la care conductivitatea echivalentă crește rapid cu creșterea diluției sînt electrolizi slabi.

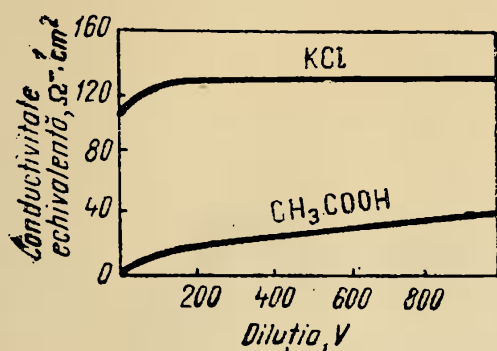


Fig. 106. Variația conductivității echivalente cu diluția soluției.

În fig. 106 se arată variația conductivității echivalente cu concentrația electrolitului în cazul clorurii de potasiu, ca exemplu de electrolit tare, și a acidului acetic, ca exemplu de electrolit slab.

Conductivitatea echivalentă (sau molară) a unei soluții fiind funcție de numărul de ioni liberi din soluție, depinde de gradul de disociere al electrolitului. Ea crește pînă cînd toate moleculele electrolitului se disociază; la o diluare mai mare nemaifiind molecule nedisociate, numărul ionilor rămîne același și deci conductivitatea echivalentă (sau molară) nu mai poate crește (s-a atins conductibilitatea electrică la diluție infinită).

Dacă se notează cu Λ conductivitatea echivalentă a unui electrolit la concentrație c și cu Λ_{∞} conductivitatea echivalentă a electrolitului la diluție infinită, atunci gradul de disociere al electrolitului este dat de relația :

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}.$$

Raportul de conductibilitate, Λ/Λ_{∞} , este practic egal cu gradul de disociere numai în cazul electrolitelor slabi.

Exemplu. Să se calculeze gradul de disociere al unei soluții 10 % de acid acetic a cărei densitate este 1,0126 g/l, cu conductivitatea de $0,00153 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ și conductivitatea echivalentă limită de $349 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$.

R e z o l v a r e. Se calculează normalitatea soluției (știind că masa moleculară a acidului acetic este 60) :

$$n = \frac{1\,000 \cdot 1,0126 \cdot 0,1}{60} = 1,687.$$

Conductivitatea echivalentă a soluției este :

$$\Lambda = \frac{\gamma \cdot 1\,000}{c} = \frac{0,00153 \cdot 1\,000}{1,687} = 0,907 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2.$$

Gradul de disociere este :

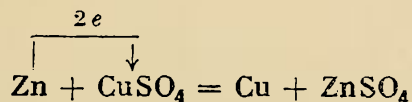
$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} = \frac{0,907}{349} = 0,0026.$$

Deci gradul de disociere al soluției de acid acetic 10 % este 0,0026.

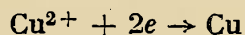
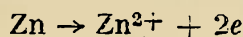
FORȚE ELECTROMOTOARE

S-a arătat că prin acțiunea energiei electrice asupra soluțiilor sau topiturilor de electroliti se pot realiza transformări chimice. Invers, este posibil să se transforme energie chimică în energie electrică.

Potențiale normale. Dacă se introduce o lamă de zinc într-o soluție de sulfat de cupru, lama de zinc se acoperă, după un timp, cu un strat de cupru, în timp ce zincul trece în soluție :



adică :



în total :



Prin urmare, atomii de zinc s-au oxidat la ioni Zn^{2+} concomitent cu reducerea ionilor Cu^{2+} la atomi de cupru. Între cele două reacții parțiale are loc un transfer de electroni : de la zinc la ionii de cupru. Aceasta este posibil numai dacă există o diferență de potențial. Transferul de electroni poate fi analizat urmărind cele două reacții : oxidarea zincului și reducerea ionilor de cupru, separat.

Cînd o lamă de metal este introdusă în soluția care conține ioni ai acestui metal, lama capătă, în raport cu soluția, un potențial pozitiv sau negativ atribuit, după *Nernst*, unui schimb de ioni între metal și soluție.

Un metal manifestă tendință, mai mare sau mai mică, de a trimite ioni în soluție, adică au o presiune electrochimică de dizolvare, P ; ionii metalului din soluție au și ei o presiune osmotică, p , care se opune presiunii electrochimice de dizolvare P a metalului.

Cînd presiunea de dizolvare P a ionilor din metal este mai mare decît presiunea osmotică p a ionilor din soluție, placa de metal se încarcă negativ ca urmare a trecerii unui număr de ioni de pe metal în soluție (fig. 107). Dacă însă presiunea osmotică p a ionilor din soluție este mai mare decît

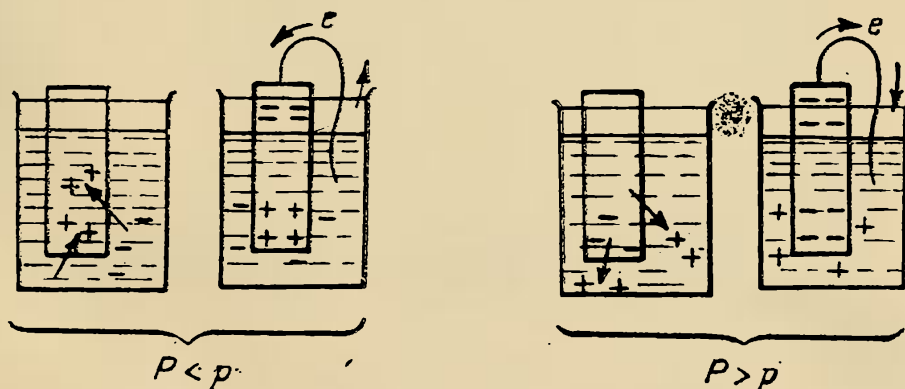


Fig. 107. Emisie de ioni din lama metalică.

presiunea de dizolvare P , atunci placa de metal se încarcă **pozitiv**, ca urmare a depunerii ionilor din soluție pe metal. În modul acesta, în ambele cazuri, între metal și soluție, datorită atracțiilor reciproce între sarcinile electrice de la suprafața metalului și cele din soluție, se formează un *strat dublu*

electric (fig. 107), de unde rezultă o diferență de potențial. Valoarea acestui potențial electrodinamic, E , în volți, este dată conform legii lui Nernst :

$$E = - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$$

unde P este presiunea electrolitică de dizolvare a metalului; p — presiunea osmotică a ionilor din soluție; R — constanta gazelor perfecte (egală cu 8,313 W/s); T — temperatura absolută; n — valența ionului și $F = 96\,500$ C. Potențialul electrodului, E , depinde deci de concentrația ionilor metalului din care este confecționat electrodul.

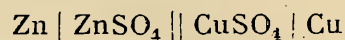
Dacă însă cu ajutorul unui conductor metalic se leagă lama de metal cu soluția (care conține ionii de metal), atunci sarcinile ionilor de pe lamă se scurg pe conductor. Ca urmare, dacă $P > p$, o nouă cantitate de metal poate trece în soluție, iar dacă $P < p$, o nouă cantitate de ioni din soluție se depun pe metal (fig. 107).

Dacă presiunea de dizolvare P a ionilor din metal este egală cu presiunea osmotică p a ionilor din soluție, atunci nu se creează potențial între metal și soluție.

Cînd o lamă de cupru este introdusă într-o soluție de sulfat de cupru, CuSO_4 , presiunea de dizolvare P a ionilor din metal fiind mai mică decît presiunea osmotică p a ionilor de cupru din soluție, lama de cupru se încarcă pozitiv. Cînd o lamă de zinc este introdusă într-o soluție de sulfat de zinc, ZnSO_4 , presiunea de dizolvare P a ionilor din metal fiind mai mare decît presiunea osmotică p a ionilor de zinc din soluție, lama de zinc se încarcă negativ.

Dacă lama de zinc, introdusă în soluția de sulfat de zinc, și lama de cupru, introdusă în soluția de sulfat de cupru, sînt legate între ele printr-un conductor metalic exterior, iar cele două soluții sînt învecinate printr-un perete poros, electronii de pe placa de zinc trec prin conductor pe placa de cupru; în modul acesta se generează curent electric (care poate fi

măsurat cu un galvanometru introdus în circuit). Dispozitivul descris este *elementul galvanic a lui Daniel* (fig. 108). Acest generator de curent electric se notează în modul următor :



(O linie verticală reprezintă limita de fază metal-soluție, iar două linii, peretele poros.) Elementul galvanic se mai numește și *pilă electrică*.

Electrodul la care are loc fenomenul de oxidare, unde deci există

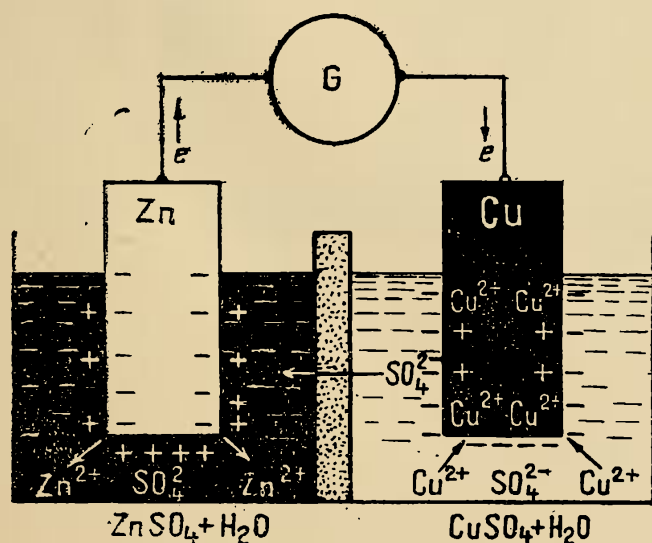
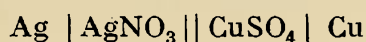


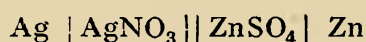
Fig. 108. Elementul galvanic Daniel.

un exces de electroni, este considerat *electrod negativ* și formează *anodul*¹⁾ pilei; electrodul la care are loc fenomenul de reducere, deci o acceptare de electroni, este considerat *electrodul pozitiv* și formează *catodul* pilei. La elementul Daniel zincul este polul negativ (*anodul*) și cuprul, polul pozitiv (*catodul*).

Există și alte tipuri de pile electrice. Astfel, dacă în locul zincului se folosește o lamă de argint în soluție de azotat de argint, AgNO_3 :



cuprul trece în soluție; electronii trec de la cupru la argint, unde sînt acceptați de ionii de argint din soluție, care se depun ca metal pe electrodul de argint. În mod similar, la sistemul:



electronii trec de la zinc la argint; zincul trece în soluție și ionii de argint se depun ca metal.

Diferența de potențial între lama de metal (devenită electrod în elementul galvanic) și soluția care conține metalul sub formă de ioni, se numește potențial de electrod al metalului. Acesta este o măsură a capacității metalului de a ceda electroni, adică a activității chimice în reacțiile lui în soluții. De aceea, măsurînd potențialele metalelor la concentrații egale ale soluțiilor ionilor lor, se poate caracteriza activitatea chimică a metalelor.

Cum potențialele de electrod ale metalelor nu se pot măsura direct, se măsoară diferența de potențial între doi electrozi metalici diferiți, introduși fiecare în soluția electrolitului său.

Comparînd potențialele metalelor cu potențialul unui metal ales de referință, se obțin potențiale relative ale metalelor. Ca electrod de referință se folosește de obicei *electrodul standard (normal) de hidrogen* (un electrod de platină înconjurat de hidrogen la presiunea de 1 At, introdus într-o soluție de acid sulfuric 2n; potențialul electrodului standard de hidrogen este considerat zero).

Diferența de potențial între un electrod de metal introdus în soluția unui electrolit al său (care conține un ion-gram de metal la litru) și electrodul standard de hidrogen reprezintă potențialul standard de electrod al metalului.

Semnul potențialului standard de electrod este stabilit convențional. În general se notează cu semnul + potențialul unui electrod al cărui metal se oxidează cînd electrodul este cuplat cu un electrod de hidrogen standard²⁾. (În acest sistem de notare, semnul potențialului de electrod nu are nici o legătură cu sarcina electrică a electrodului.)

Seria tensiunilor electrochimice. Prin așezarea elementelor după ordinea crescîndă a potențialelor standard de electrod se obține seria tensiunilor electrochimice (v. tabela 20).

¹⁾ Invers ca la celula de electroliză.

²⁾ În alt sistem convențional de notare, semnul potențialului de electrod se consideră semnul sarcinii pe care o are metalul în raport cu soluția.

Valorile indicate în tabelă sînt potențiale de oxidare, deoarece corespund procesului $M \rightarrow M^+ + e^-$. În cazul metalelor, la începutul seriei tensiunilor electrochimice se găsesc

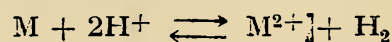
Tabela 20

Potențiale standard (la 25°C)
(în scara de hidrogen = 0)

<i>Cationi</i>					
K/K ⁺	+	2,92	volți	H ₂ /H ⁺	± 0,00
Ca/Ca ²⁺	+	2,80		Cu/Cu ²⁺	— 0,34
Na/Na ⁺	+	2,71		Hg/Hg ²⁺	— 0,79
Mg/Mg ²⁺	+	2,34		Ag/Ag ⁺	— 0,80
Al/Al ³⁺	+	1,67		Pt/Pt ²⁺	— 1,20
Mn/Mn ²⁺	+	1,10		Au/Au ³⁺	— 1,30
Zn/Zn ²⁺	+	0,76		<i>Anioni</i>	
Fe/Fe ²⁺	+	0,44		S/S ²⁻	— 0,51
Cd/Cd ²⁺	+	0,41		O ₂ /OH ⁻	— 0,40
Ni/Ni ²⁺	+	0,28		J ₂ /J ⁻	— 0,54
Sn/Sn ²⁺	+	0,14		Br ₂ /Br ⁻	— 1,07
Pb/Pb ²⁺	+	0,13		Cl ₂ /Cl ⁻	— 1,36
				F ₂ /F ⁻	— 2,85

acele metale care se pot oxida cu ușurință, adică trec în soluție ca ioni, pe cînd la sfîrșitul seriei sînt metalele care se pot reduce cu ușurință.

Numai metalele care sînt așezate înaintea hidrogenului (notate în lucrare cu potențiale de electrod pozitive) pot ceda electroni trecînd în soluție ca ioni; de aceea, ele reacționează cu acizi cu dezvoltare de hidrogen:



Tot așa, și nemetalele pot fi cuprinse în seria tensiunilor electrochimice. Dintre nemetale, flu-

orul avînd potențialul standard cel mai mare, este cel mai puternic oxidant. Ionii nemetalelor au rol de reducători.

În principiu se pot stabili potențiale standard pentru orice reacție chimică la care participă ioni.

În orice element galvanic, la un electrod are loc oxidare, iar la celălalt electrod, reducere. Prin urmare, forța electromotoare a elementului galvanic este egală cu suma algebrică al potențialului de oxidare al unui

electrod și al potențialului de reducere al celuilalt electrod. Deoarece potențialul de reducere al unui electrod este egal cu potențialul de oxidare al aceluiași electrod, însă cu semn invers, rezultă că forța electromotoare a elementului este echivalentă cu diferența celor două potențiale de oxidare:

$$E = e_+ - e_-$$

De exemplu, în cazul elementului Daniel ($Zn/Zn^{2+} = +0,76$ V; $Cu/Cu^{2+} = -0,34$ V), forța electromotoare este: $E = (+0,76) - (-0,34) = 1,10$ V.

În fig. 109 sînt arătate schematic potențialele de oxidare standard ale unor metale, respectiv forțele electromotoare ale unor elemente galvanice (Ag-Cu; Ag-H; Ag-Zn; Cu-H; Cu-Zn; H-Zn).

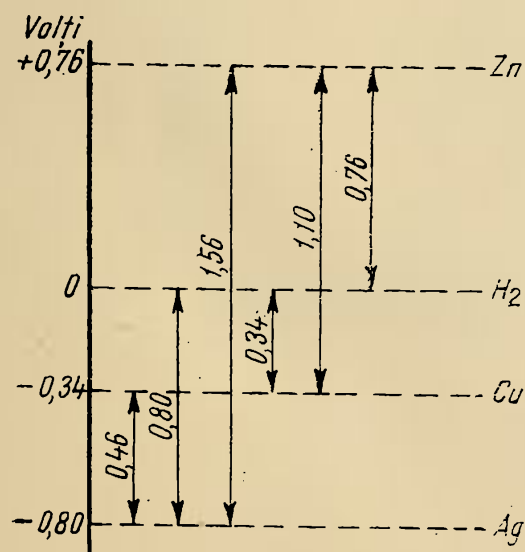
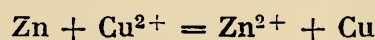


Fig. 109. Potențialele standard și forțele electromotoare ale unor elemente galvanice.

Descărcarea ionilor. Dacă un element galvanic se leagă prin polii de același semn cu o sursă exterioară de curent a cărei forță electromotoare este astfel potrivită încît să echilibreze forța electromotoare a elementului galvanic, ceea ce înseamnă că nu se produce trecere de curent, atunci în element nu mai are loc o reacție chimică.

Dacă forța electromotoare exterioară este micșorată foarte mult, atunci curentul electric va trece din elementul galvanic spre exterior și deci va avea loc o reacție chimică, proporțional cu cantitatea de electricitate produsă.

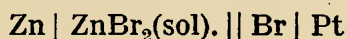
Dacă forța electromotoare exterioară este, însă, mai mare decît aceea a elementului galvanic, atunci curentul trece în sens invers și procesele chimice care au loc în element sînt inversate. Acestea sînt condițiile pe care trebuie să le îndeplinească o *pilă reversibilă*. De exemplu, în cazul elementului Daniel, dacă forța electromotoare exterioară este mai mică decît a elementului galvanic, atunci reacția din pilă este :



Cînd forța electromotoare exterioară este mai mare decît aceea a elementului galvanic, atunci reacția din pilă este :



Astfel, dacă, de exemplu, unui element galvanic :



cu o forță electromotoare proprie de 1,83 V (provenită din însumarea potențialului de oxidare a zincului și a potențialului de reducere a bromului; v. tabela 20) i se aplică o forță electromotoare exterioară puțin mai mare de 1,83 V, atunci procesul se inversează : ionii Zn^{2+} se descarcă sub formă de Zn pe catod, iar ionii Br^- se neutralizează punînd în libertate Br_2 la anod, adică se produce electroliza soluției de bromură de zinc.

Forța electromotoare exterioară minimă care trebuie aplicată la doi electrozi în electrolit pentru a produce o descompunere continuă electrolitică se numește tensiune de descompunere.

Tensiunea de descompunere este formată din potențialele care trebuie aplicate celor doi electrozi. *Potențialul la care începe la electrod o depunere continuă de substanță (sau descărcare de ioni) reprezintă potențialul de descărcare sau potențialul de depunere la electrod.*

Dacă un electrolit conține un număr de diferiți ioni pozitivi și negativi, atunci la electroliză fiecare specie de ioni se descarcă pe electrozi numai la potențialul său specific.

Procese catodice. Dacă se mărește forța electromotoare exterioară aplicată unei celule electrolitice, dintre cationii existenți în soluție se descarcă întîi cei cu potențialul de oxidare cel mai mic (potențialul de reducere cel mai mare). De aceea, la concentrații ionice echivalente, metalele de la sfîrșitul seriei tensiunii electrochimice se depun înaintea celor de la începutul seriei. Ionii metalelor situate după hidrogen în seria tensiunilor

(ca : Cu, Hg, Ag, Pt, Au) se descarcă mai ușor decât ionii H^+ ; de aceea, în timpul electrolizei se vor depune pe catod metalele respective. Ionii metalelor situate înaintea hidrogenului în seria tensiunilor (ca : K, Na, Ca, Mg, Al) se descarcă mai greu decât ionii H^+ ; de aceea, în timpul electrolizei pe catod se va pune în libertate hidrogenul (și nu metalul).

În general, dacă o soluție conține mai mulți cationi, *procesele catodice succesive se produc în ordinea creșterii potențialelor de oxidare*. De exemplu, la electroliza unei soluții conținând ioni Zn^{2+} și Cu^{2+} în concentrații echivalente, întâi se descarcă ionii Cu^{2+} (cu potențial de oxidare de $-0,34$ V) ; dacă se mărește apoi tensiunea aplicată, se depune zincul (care are potențialul de oxidare de $+0,76$ V). Acesta este principiul după care se separă metalele prin electroliză.

Procese anodice. Comportarea ionilor la anod este în general similară celei de la catod. Cum reacția care se produce la anod este oxidare, anionii hidracizilor (de exemplu J^- , Br^- , Cl^- , S^{2-}) se descarcă înaintea ionilor OH^- ai apei¹⁾ ; de aceea, ei se separă la anod. Astfel, dacă se supune la electroliză o soluție normală de iodură de potasiu, KJ, care conține ioni J^- (cu potențial de oxidare standard $-0,54$ V) și ioni OH^- (cu potențialul de oxidare standard $-0,80$ V) proveniți de la disociația apei, se vor descărca întâi ionii J^- . Anionii oxoacizilor (de exemplu SO_4^{2-} , NO_3^-) se descarcă după ionii OH^- ai apei. Prin unirea a două grupe OH, rezultate datorită descărcării ionilor OH^- la anod, se formează oxigen, care se degajă :



În general, dacă o soluție conține mai mulți anioni, *procesele anodice succesive au loc în ordinea descreșterii potențialelor de oxidare*.

Transportul curentului și descărcarea ionilor. Trebuie să se facă o distincție între ionii care transportă curentul electric spre electrozi și cei care se descarcă la electrozi. Transportul curentului depinde de concentrațiile și vitezele diferitelor specii de ioni prezenți în soluție ; potențialul de descărcare depinde de potențialul reversibil în soluția dată a unui anumit ion descărcat. De exemplu, în soluția de sulfat de cupru curentul electric este transportat la anod aproape exclusiv de către ionii SO_4^{2-} și în foarte mică măsură de ionii OH^- , iar spre catod, în mare măsură de ioni H^+ și mai puțin de ionii Cu^{2+} . Totuși, numai ionii Cu^{2+} se descarcă la catod, iar la anod se descarcă ionii OH^- .

Exemple de procese de electrod. În cele ce urmează se vor analiza unele procese de electrod în cazul electrolizei în soluție.

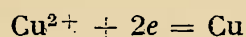
a) Când se supune electrolizei o soluție de clorură de cupru :



spre catod se vor îndrepta ionii Cu^{2+} și ioni H^+ proveniți (în număr redus) prin disociația apei, iar spre anod, ionii Cl^- și ionii OH^- ai apei.

¹⁾ v. „Supratensiune“.

La catod, ionii Cu^{2+} se descarcă înaintea ionilor H^+ și se depune cupru metalic :



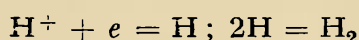
La anod, ionii Cl^- se descarcă înaintea ionilor OH^- ai apei și se degajă clor gazos :



b) Dacă printr-o soluție de clorură de sodiu :



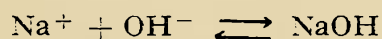
se trece un curent electric, ionii Cl^- migrează spre anod, iar ionii Na^+ spre catod. Ca și în exemplul precedent, la anod, ionii Cl^- se descarcă trecând în atomi și apoi în molecule. La catod, însă, nu se separă sodiul, ci se dezvoltă hidrogen, provenit de la disociația apei (potențialul de descărcare al ionilor H^+ fiind mai mic decât al ionilor Na^+) :



Pentru restabilirea echilibrului :

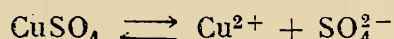


noi cantități de apă disociază în mod continuu. Cum în jurul catodului există și o cantitate echivalentă de ioni Na^+ , rămăși în urma îndepărtării ionilor Cl^- (prin descărcarea la anod), se formează hidroxidul de sodiu, care rămîne în soluție :



Prin urmare, prin electroliza unei soluții de clorură de sodiu se obțin la anod clorul, ca produs principal al electrolizei, iar la catod hidrogenul și hidroxidul de sodiu, ca produse secundare ale electrolizei.

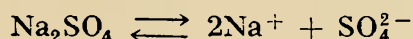
c) Dacă se supune electrolizei o soluție de sulfat de cupru :



la catod se va depune cuprul metalic, ca și în cazul electrolizei clorurii de cupru. La anod însă, ionii SO_4^{2-} rămîn în soluție, potențialul lor de descărcare fiind mai mare decât al ionilor OH^- . Prin descărcarea ionilor OH^- rezultă apă și oxigen (care se degajă). Ionii SO_4^{2-} rămași în soluție, împreună cu numărul echivalent de ioni H^+ (proveniți prin disociația apei la anod), formează acid sulfuric.

Prin urmare, prin electroliza sulfatului de cupru, la catod se depune cuprul (produs primar al electrolizei) și la anod se dezvoltă oxigen, concomitent cu acumularea de acid sulfuric (produse secundare ale electrolizei).

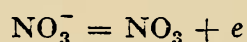
d) În cazul electrolizei unei soluții de sulfat de sodiu :



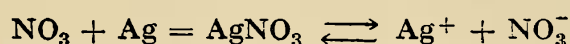
ținîndu-se seama de potențialele de descărcare ale ionilor Na^+ și SO_4^{2-} față de cele ale ionilor H^+ și OH^- ai apei, la anod, procesul va fi identic cu cel

al electrolizei soluției de sulfat de cupru, adică formarea acidului sulfuric și degajarea concomitentă de oxigen, iar la catod, procesul va fi identic cu cel al electrolizei soluției de clorură de sodiu, adică formarea hidroxidului de sodiu și degajarea concomitentă de hidrogen.

Reacția între electrozi și soluție. În exemplele date s-a considerat că natura electrozilor nu intervine în procesele electrolizei. Trebuie notat însă, că descărcarea ionilor este influențată și de natura electrozilor. Dacă, de exemplu, se supune electrolizei o soluție de azotat de argint, iar electrozii sînt din argint, la catod se depune argint; la anod însă, are loc o reacție secundară între radicalul NO_3 rezultat prin descărcarea ionilor NO_3^- (reacția primară):



și argintul din care este confecționat anodul:



Ca urmare, anodul se consumă; argintul trece în soluție și este transportat la catod, pe care se depune, în timp ce cantitatea de azotat de argint din soluție rămîne neschimbată.

Dacă argintul din care este format anodul nu este pur, la tensiunea de curent aplicată pentru descărcarea argintului, impuritățile nu sînt transportate la catod, ci se depun la fundul celulei electrolitice sub formă de nămol; la catod se depune argint în stare foarte pură. De aceea, metoda este folosită la rafinarea unor metale cum sînt: cuprul, plumbul, zincul, argintul etc.

Pe baza reacției cu electrozii se efectuează și acoperirea suprafețelor metalice cu alt metal, metodă cunoscută sub numele de *galvanostegie*. Obiectul metalic ce trebuie acoperit formează catodul, iar metalul care trebuie să formeze stratul acoperitor, anodul; electrolitul este o sare a metalului anodului. Nichelarea, cromarea, aurirea, argintarea etc. sînt aplicații curente ale galvanostegiei; ele au o deosebită importanță în protecția metalelor contra coroziunii.

Pentru reproducerea în metal a unor obiecte, se acoperă un model de ceară cu grafit (pentru a deveni bun conducător de electricitate) și se introduce în soluția unei sări a metalului ce trebuie depus; el formează catodul. Drept anod se folosește o placă din metalul pur. În timpul electrolizei, pe model se depune un strat de metal, care se dezlipește apoi de pe modelul de ceară. Metoda se numește *galvanoplastie*.

Un alt exemplu de reacție cu electrozi se întîlnește la fabricarea aluminiului prin electroliza oxidului de aluminiu în topitură. Electrozii de grafit reacționează cu oxigenul rezultat prin electroliză și se formează oxizi de carbon. Așa se explică consumul mare de electrozi în timpul fabricației.

Polarizarea electrozilor. Cînd o soluție a unui electrolit este supusă electrolizei între electrozi de platină, atunci la electrozi are loc o depunere de metal sau eliberare de gaz; în modul acesta, electrodul respectiv capătă

un potențial anumit, care depinde de natura metalului depus sau a gazului eliberat. Electrozii sînt *polarizați* și alcătuiesc împreună cu electrolitul un element galvanic care posedă o anumită forță electromotoare, numită *forța electromotoare de polarizare*. Aceasta acționează în sens opus forței electromotoare aplicate.

Dacă hidrogenul este eliberat la catod, polarizarea poate fi evitată prin prezența unui agent oxidant la catod. Tot așa, la eliberarea oxigenului la anod, polarizarea poate fi prevenită prin prezența unui agent reducător. Asemenea substanțe se numesc *depolarizanți*. De exemplu, bioxidul de mangan, MnO_2 , are funcție de depolarizant în elementul galvanic Leclanché.

Supratensiunea. Orice metal care are un potențial de oxidare mai mare decît hidrogenul (v. „Seria tensiunilor electrochimice“) nu ar trebui să se depună pe cale electrolitică din soluția sării sale apoase, cînd hidrogenul este prezent. Totuși, de ex., zincul poate fi depus electrolitic dintr-o soluție slab acidă. Cauza este formarea unei *supratensiuni* dacă în timpul electrolizei are loc o degajare de gaze. Ca exemplu se presupune că o soluție de oxoacid este supusă electrolizei, cu electrozi de platină, cînd rezultă hidrogen și oxigen. Aceștia, în contact cu electrozii de platină, formează un element galvanic a cărui forță electromotoare este de circa 1,2 V. Dacă electrozii ar acționa ca electrozi ai unei pile reversibile, ar trebui ca electroliza unei soluții normale de acid, adică degajarea de hidrogen și de oxigen, să se producă la o tensiune de 1,2 V, ceea ce nu corespunde realității. S-a constatat că potențialul de descompunere este mult diferit de 1,20 V, și anume este de 1,7 V. În general, orice electrod este polarizat și potențialul său este mai mare decît valoarea calculată. *Diferența între potențialul de electrod la care are loc dezvoltarea de gaz și potențialul reversibil teoretic pentru aceeași soluție se numește supratensiune (supravoltaj).*

Deci, tensiunea de descompunere a unui electrolit este formată din forța electromotoare E , din supratensiunea anodică η_A și cea catodică η_C :

$$E_{desc} = E + \eta_A - \eta_C.$$

Supratensiunea depinde de mai mulți factori: concentrația și natura substanțelor care se separă, natura și starea suprafeței electrozilor, densitatea de curent, temperatura, prezența de impurități în soluție etc. De exemplu, la electroliza unei soluții normale de acid sulfuric, dacă se folosește drept electrod o placă de platină, supratensiunea catodică este 0,09 V; în cazul argintului este 0,15 V; al cuprului 0,23 V; al plumbului, 0,64 V; al zincului 0,70 V.

Producerea supratensiunii catodice corespunde unei creșteri a concentrației hidrogenului la electrod și, deci, a creșterii capacității reducătoare a acestuia. Metalele cu puncte de topire joase au în general supratensiuni mari.

Supratensiunea este un factor de care trebuie să se țină seamă în procesele de electroliză. De exemplu, prin electroliza unei soluții de clorură de sodiu se obține clor și hidroxid de sodiu, concomitent cu hidrogen. După

seria tensiunilor electrochimice, ionii OH^- au un potențial de oxidare mai mare decât al ionilor Cl^- ; deci ar trebui să se degaje la anod oxigen și nu clor. Clorul are însă o supratensiune aproape nulă, pe când dezvoltarea de oxigen este însoțită de o supratensiune ridicată (0,6 V); de aceea ordinea celor două procese anodice se inversează și degajarea de clor se produce preferențial.

EXERCITII

1. Știind că constanta de disociere a unui electrolit la 25°C este $1,4 \cdot 10^{-3}$, să se calculeze gradul de disociere al unei soluții 0,5 m de electrolit.

R : 0,052.

2. Să se calculeze gradul de disociere al unor soluții 1m, 0,1m și 0,01 m de acid acetic la 25°C , știind că constanta de disociere a acidului acetic este $1,76 \cdot 10^{-5}$.

R : 0,0041 ; 0,0124 ; 0,0411.

3. Să se calculeze activitatea ionilor hidroxid, OH^- , într-o soluție care conține 0,5 g hidroxid de bariu în 200 ml apă, știind că au coeficientul de activitate 0,71.

R : 0,0207 ioni-g/l.

4. Să se calculeze pH-ul unei soluții 0,18 n de amoniac, a cărei constantă de disociere este 0,01 ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-14}$).

R : 11,28.

5. Știind că pH-ul unui acid monobazic la 20°C este 2,43, să se calculeze constanta de disociere a acidului.

R : $1,43 \cdot 10^{-4}$.

6. Știind că produsul de solubilitate a sulfatului de argint, Ag_2SO_4 , este $7 \cdot 10^{-5}$, să se calculeze solubilitatea sării (în mol/l și g/l).

R : $2,6 \cdot 10^{-2}$ mol/l ; 8,1 g/l.

7. Cite grame de cupru se obțin când un curent de 2,5 A trece timp de o oră printr-o soluție de sulfat de cupru?

R : 2,96 g Cu.

8. Să se calculeze consumul de energie electrică pentru obținerea a 100 kg clorat de potasiu, KClO_3 , prin oxidarea anodică a clorurii de potasiu, KCl , tensiunea fiind de 4,6 V, iar randamentul de curent 82 %.

R : 735,8 kWh.

9. Să se calculeze consumul de energie electrică pentru obținerea clorului necesar fabricării a 100 m³ acid clorhidric gazos, HCl , tensiunea în celula de electroliză fiind de 3,6 V, iar randamentul de curent 88 %.

R : 489 kWh.

10. Într-o instalație pentru obținerea aluminiului prin electroliza topiturii de oxid de aluminiu, Al_2O_3 , se obțin anual 16 522 t aluminiu din 196 celule montate în serie. Intensitatea medie a curentului este 32,75 kA. Să se calculeze cantitatea de aluminiu obținută în fiecare celulă, pe oră, cum și randamentul de curent.

R : 9,623 kg/h ; 87,5 %.

11. Suprafața unui obiect metalic de 250 cm² trebuie acoperită cu un strat de nichel cu grosimea de 0,02 mm. Cât timp trebuie să se treacă un curent de 2,5 A prin soluția unei sări de nichel dacă randamentul de curent este 85 % ? (Densitatea nichelului este 9,0 gf/cm³.)

R : 116 min.

12. Să se calculeze conductivitatea echivalentă a unei soluții 20 % de acid sulfuric a cărei densitate este 1,140 g/ml și conductivitate $0,6527 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

R : $140,4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$.

CLASIFICAREA COMBINAȚIILOR ANORGANICE

Combinațiile (compușii) anorganice, naturale sau artificiale, după compoziția și proprietățile lor caracteristice, se clasifică în : *oxizi*, *acizi*, *baze* și *săruri*.

OXIZI

Structură. *Oxizii sînt compuși binari ai oxigenului.* În moleculele oxizilor, atomul de oxigen este legat cu ambele lui valențe de alt element. Principial, oxizii pot fi considerați derivați ai apei, presupunînd că cei doi atomi de hidrogen ai apei sînt înlocuiți cu cantități echivalente de alți atomi : H_2O , Cl_2O , Na_2O .

Oxizii nu trebuie confundați cu *peroxizii*. Moleculele peroxizilor conțin doi atomi de oxigen legați direct între ei formînd o *grupă peroxo* sau *grupă peroxidică*, $-\text{O}-\text{O}-$. Grupa $-\text{O}-\text{O}-$ este caracteristică apei oxigenate și derivaților ei.

Formula generală. Formula generală a unui oxid este R_2O , în care R reprezintă un element monovalent. De exemplu : Na_2O , MgO , Al_2O_3 , CO_2 , N_2O_5 , SO_3 .

Nomenclatura. Denumirea generală a unui compus al oxigenului cu un element este *oxid*. De exemplu : *oxid* de calciu, *oxid* de fier etc. La elementele care formează oxizi diferiți, proporțiile stoechiometrice între componente sînt indicate prin prefixele *mono*, *bi*, *tri*, *tetra*, *penta*, *hexa* etc. legate de numele elementului la care se referă. De exemplu : NO , *monoxid de azot*, NO_2 , *bioxid de azot*; N_2O_3 , *trioxid de azot*; N_2O_4 , *tetraoxid* (tetroxid) de azot, N_2O_5 , *pentaoxid* (pentoxid) de azot. (Prefixul *mono* poate fi în general omis.)

Proporțiile dintre componentele unui oxid mai pot fi indicate, după modul general, prin numere romane reprezentînd numărul de oxidare sau valența stoechiometrică a elementului, scrisă în paranteză imediat după

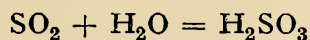
numerele acestuia. De exemplu FeO : oxid de fier (II); Fe_2O_3 : oxid de fier (III); Fe_3O_4 : oxid de fier (II) și (III).

Se mai obișnuiește ca la oxizii acelor elemente care prezintă două valențe deosebite, să se indice prin terminațiile *ic* sau *os*, adăugate la numele elementului, în care din acești oxizi elementul are valența superioară sau inferioară. De exemplu : FeO : oxid feros ; Fe_2O_3 : oxid feric ; Cu_2O : oxid cupros ; CuO : oxid cupric.

Clasificare. După comportarea lor în reacție cu apa, oxizii se clasifică în : *anhidride* și *oxizi indiferenți*.

Anhidridele sînt oxizii care reacționează cu apa formînd hidroxizi. După caracterul hidroxidului rezultat se deosebesc : *oxizi acizi* (*anhidride acide*) și *oxizi bazici* (*anhidride bazice*).

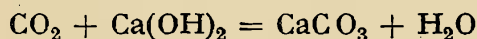
Oxizi acizi sînt oxizii care prin combinare cu apa formează un acid. Exemple de oxizi acizi sînt SO_2 , SO_3 , P_2O_5 , CO_2 , care prin combinare cu apa formează acizii H_2SO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_2CO_3 :



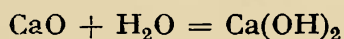
Tot oxizi acizi sînt considerați și oxizii care, deși nu reacționează direct cu apa, rezultă prin deshidratarea unui acid, ca de exemplu, SiO_2 , care rezultă prin deshidratarea acidului silicic H_4SiO_4 :



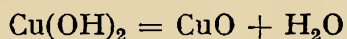
Oxizii acizi reacționează cu bazele formînd o sare și apă ; de exemplu :



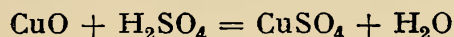
Oxizi bazici sînt oxizii care prin combinare cu apa formează o bază. Exemple de oxizi bazici sînt : Na_2O , CaO , MgO , BaO , care, prin combinare cu apa, formează bazele : NaOH , Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 , Ba(OH)_2 :



Tot oxizi bazici sînt considerați și oxizii care, deși nu reacționează direct cu apa, rezultă prin deshidratarea unei baze, ca de exemplu CuO , care rezultă prin deshidratarea hidroxidului de cupru :



Oxizii bazici reacționează cu acizii formînd o sare și apă ; de exemplu :



Majoritatea oxizilor de metale se comportă ca anhidride de baze. Există însă și oxizi metalici care au caracter de anhidride acide, de exemplu trioxidul de crom, CrO_3 , sau heptoxidul de mangan, Mn_2O_7 .

Oxizi amfoteri (*oxizi amfiprotici*) sînt oxizii care prin combinare cu apă formează sau o bază sau un acid, în funcție de condiții. Exemplu de oxid amfoter este oxidul de aluminiu, Al_2O_3 , căruia îi corespunde hidroxidul Al(OH)_3 , care poate disocia atît ca acid, cît și ca bază.

Oxizii indiferenți sînt acei oxizi care nu sînt nici anhidride de baze, nici anhidride de acizi, ca de exemplu CO , N_2O .

Proprietăți. Oxizii sînt, în general, substanțe stabile la încălzire; numai oxizii metalelor nobile se descompun prin slabă încălzire. Majoritatea oxizilor pot fi reduși, prin încălzire cu hidrogen sau cărbune, la elementul de la care provin.

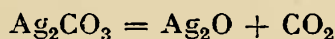
Metode generale de obținere. Oxizii se pot obține, în general, prin două metode:

a) *Combinarea elementelor cu oxigenul.* Aceasta este o metodă directă și reprezintă de fapt oxidarea obișnuită a substanțelor simple. De exemplu: arderea cărbunelui, cînd rezultă oxizii de carbon; arderea sulfului cu formare de bioxid de sulf; arderea fosforului pînă la pentoxid de fosfor; sinteza apei.

b) *Descompunerea unor compuși care conțin oxigen în moleculă.* Aceasta este o metodă indirectă, deoarece se pornește de la o combinație a elementului respectiv care conține oxigen în moleculă și se descompune ușor. De exemplu, pentru obținerea oxidului de calciu nu se recurge la oxidarea calciului, acesta fiind un metal scump, ci la descompunerea, la temperatură înaltă, a carbonatului de calciu:



Oxizii metalelor prețioase: argint, aur, platină, nu se obțin de altfel decît prin metode indirecte. De exemplu, oxidul de argint se obține prin descompunerea carbonatului de argint:



ACIZI

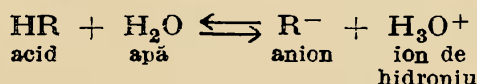
Structura. În lumina teoriei disociației electrolitice, *acizii sînt substanțe care conțin în moleculă hidrogen și care disociază în soluție apoasă punînd în libertate ca ioni pozitivi numai ioni de hidrogen:*



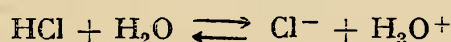
De exemplu:



Cum în apă nu pot exista ioni de hidrogen liberi, adică protoni, ci numai ioni de hidroniu, H_3O^+ , *acizii pot fi definiți drept substanțe care prin schimb de protoni cu apa pot forma ioni de hidroniu, H_3O^+ :*



De exemplu:



Acest proces reprezintă disociația electrolitică a acizilor. Reacția conduce la un echilibru care este deplasat spre formare de ioni de hidroniu cînd diluția acidului este mai mare. (În practică se folosește deseori simbolul H^+ pentru H_3O^+ .)

Clasificare. După compoziția lor, acizii se pot clasifica în : *hidracizi* și *oxoacizi* (sau *acizi oxigenați*).

Hidracizii sînt acizi binari, în care hidrogenul protonic este legat direct de un atom central, $X-H$; de exemplu, acidul clorhidric, HCl , acidul sulfuric, H_2S .

Oxoacizii sînt acizi poliatomici ce conțin hidrogenul protonic legat de oxigen, care la rîndul lui este legat de atomul central, $R-O-H$; de exemplu acidul azotic, HNO_3 , acidul sulfuric, H_2SO_4 .

Prin încălzire, oxoacizii se descompun în oxidul metalului respectiv (anhidrida acidă) și apă. De exemplu :

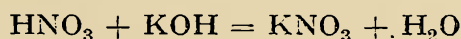
acidul fosforic : $2H_3PO_4 = P_2O_5 + 3H_2O$

sau acidul sulfuros : $H_2SO_3 = SO_2 + H_2O$

Hidracizii neavînd oxigen în moleculă, nu dau anhidride prin descompunere.

După numărul de atomi de hidrogen înlocuibili din moleculă, acizii se pot clasifica în *acizi monobazici* sau *acizi monoprotici*, *bibazici* (*diprotici*), *tribazici* (*triprotici*). De exemplu, acidul clorhidric, HCl , este un acid monobazic (monoprotic) ; acidul fosforic, H_3PO_4 , este un acid tribazic (triprotic).

Radicali acizi. Moleculele oxoacizilor conțin atomul caracteristic sau central (adică al elementului de la care derivă acidul) și atomii de oxigen grupați împreună. Acești atomi rămîn grupați la fel în reacțiile chimice care au loc în soluții. De exemplu, în reacția dintre acidul azotic și hidroxidul de potasiu :



atomii de azot și oxigen rămîn grupați ca NO_3 atît în azotatul de potasiu, KNO_3 , cît și în acidul azotic, HNO_3 ; grupa de atomi NO_3 se comportă ca și cînd ar fi un singur element.

Grupele de atomi ale unor elemente diferite, care se mențin neschimbate în reacții chimice, comportîndu-se ca un singur element, se numesc radicali. Prin urmare, NO_3 este un radical, și deoarece face parte dintr-un acid este un *radical acid*.

Legîndu-se de un atom de element monovalent, radicalul NO_3 este un radical monovalent. Radicalul acid SO_4 , care se găsește în acidul sulfuric, H_2SO_4 , sau în sulfați, M_2SO_4 , este un radical bivalent. Radicalul acid PO_4 , care se găsește în molecula de acid fosforic, H_3PO_4 , și de fosfați, M_3PO_4 , este un radical trivalent.

Acidul sulfuric poate da două tipuri de radicali, și anume : radicalul bivalent SO_4 și radicalul monovalent HSO_4 . Tot așa, acidul fosforic poate

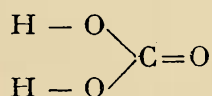
da trei tipuri de radicali, și anume : radicalul trivalent PO_4 , radicalul bivalent HPO_4 și radicalul monovalent H_2PO_4 . Ei intră în compoziția sărurilor rezultate prin înlocuirea cu un metal, a 3, 2, 1 atomi de hidrogen din acid. Deci, *valența unui radical acid este egală cu numărul atomilor de hidrogen care pot fi înlocuiți de un metal.*

Formula generală. *Hidracizii*, avînd molecula alcătuită din hidrogen și un nemetal, au formula generală HX (în care X este nemetalul). În moleculă, atomii de hidrogen sînt legați direct de atomul de nemetal, în concordanță cu valența acestuia.

Oxoacizii, avînd molecula alcătuită din hidrogen și un radical acid, au formula generală HR , în care R reprezintă radicalul acid.

Formulele acizilor se scriu în ordinea următoare : întâi se scrie hidrogenul (componentul electropozitiv), apoi elementul central și la urmă oxigenul (de exemplu H_2SO_4 sau HNO_3).

Pentru scrierea formulelor de structură ale oxoacizilor se ține seamă că, în moleculă, atomii de oxigen și grupele — OH sînt fixate de atomul central cu valențele respective. De exemplu :



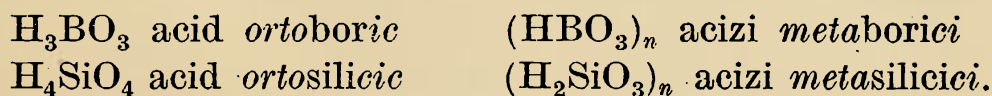
Nomenclatura. *Hidracizii* au numele format din numele elementului central căruia i s-a adăugat terminația *hidric*. De exemplu, HCl , acidul *clorhidric*; H_2S , acidul *sulfhidric*.

Oxoacizii au numele format din numele elementului central căruia i s-a adăugat terminația *ic*. De exemplu, H_2CO_3 , acid *carbonic*; H_2SO_4 , acid *sulfuric*.

De obicei, la acizii oxigenați al căror nume este format în acest mod, gradul de oxidare al atomului central are valoarea maximă, corespunzătoare poziției elementului în sistemul periodic. Excepție fac acizii elementelor clor, brom, iod, la care numele format după regula generală îl au acizii derivați de la elementul cu grad de oxidare cinci; HClO_3 , acidul *cloric*, HBrO_3 , acid *bromic*, HIO_3 , acidul *iodic*. Acidul derivat de la clorul cu grad de oxidare șapte, HClO_4 , se numește acid *percloric*¹⁾, iar acidul derivat de la iodul cu grad de oxidare șapte, H_5IO_6 se numește acid *periodic* (de la bromul cu grad de oxidare șapte nu se cunoaște un acid).

Prin pierdere de apă, unii acizi pot trece în alți acizi, fără ca numărul de oxidare al atomului central să se schimbe. Numele acestor acizi menține sufixul *ic*, diferențierea de acidul inițial fiind indicată de un prefix.

Prefixele *orto* și *meta* se folosesc pentru a diferenția acizii după „conținutul de apă”. De exemplu :



¹⁾ Uneori prefixul *per* se folosește în locul prefixului *peroxo* pentru a indica prezența grupeii *peroxo*, — O — O —, într-un compus, de exemplu $\text{Na} - \text{O} - \text{O} - \text{Na}$, *peroxidul de sodiu*.

Prefixul *piro* se folosește pentru a indica un acid format din două molecule ale unui ortoacid, minus o moleculă de apă. De exemplu $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ acid *pirosulfuric* (provenit din $2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$).

Acizii la care atomul central are numărul de oxidare mai mic (cu 2) decît în acizii obișnuiți (cu numele terminat în *ic*), au numele format prin adăugarea sufixului *os* la numele elementului. De exemplu, HClO_2^{+3} , acidul *cloros*; HNO_2^{+3} , acidul *azotos*; $\text{H}_3\text{PO}_3^{+3}$ acidul *fosforos*.

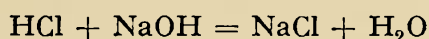
La un număr de oxidare și mai mic al atomului central, acidul respectiv are numele format cu ajutorul prefixului *hipo*, menținîndu-se și sufixul *os*, de exemplu, HClO^{+1} , acidul *hipocloros*; $\text{H}_3\text{PO}_2^{+1}$, acidul *hipofosforos*.

Proprietăți. Acizii sînt substanțe gazoase sau lichide. La încălzire, oxoacizii se descompun în apă și anhidrida respectivă. Descompunerea variază cu stabilitatea acidului; astfel, acidul carbonic sau acidul sulfuros se descompun ușor, pe cînd acidul sulfuric sau acidul azotic nu se descompun decît la temperaturi înalte.

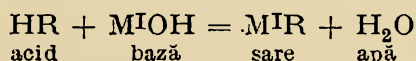
Acizii sînt solubili în apă. Soluțiile de acizi prezintă o serie de proprietăți caracteristice.

a) *Acțiunea acizilor asupra indicatorilor.* Schimbarea culorii indicatorilor este o proprietate caracteristică tuturor soluțiilor de acizi. Acizii pot fi recunoscuți după culoarea pe care o ia indicatorul în prezența lor: soluția de turnesol se colorează în roșu, soluția de metiloranj devine portocaliu-roz, soluția de fenolftaleină rămîne incoloră (v. „Indicatorii”).

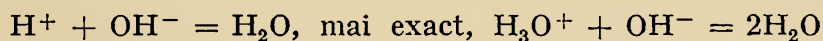
b) *Reacția dintre acizi și baze.* Acizii pot reacționa cu bazele formînd o sare și apă. Se dă ca exemplu reacția dintre acidul clorhidric și hidroxidul de sodiu:



În formă generală reacția este:



Întrucît oricare acid conține ioni de hidrogen și oricare bază conține ioni de hidroxid, formarea apei are loc totdeauna cînd un acid reacționează cu o bază:

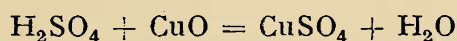


Reacția între un acid și o bază în urma căreia rezultă apă și o sare se numește reacție de neutralizare.

Dacă toți atomii de hidrogen ai unui acid au intrat în reacție cu toate grupele hidroxid ale unei baze, se spune că acidul este saturat de către bază. În mod corespunzător, și o bază poate fi saturată de către un acid. *Cantitățile de acid și bază care se saturează reciproc se numesc echivalente între ele.* Astfel, un mol de HCl este echivalent cu un mol de NaOH , sau un mol de Ca(OH)_2 este echivalent cu doi moli de HCl .

Se înțelege că acizii și bazele în cantități echivalente între ele conțin atomi de hidrogen și grupe hidroxid în număr egal.

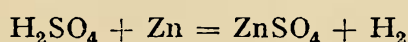
c) *Reacția dintre un acid și un oxid bazic.* Acizii pot reacționa cu oxizii bazici formînd o sare și apă. Astfel, în urma reacției între acidul sulfuric și oxidul de cupru rezultă sulfatul de cupru și apă :



d) *Reacția dintre un acid și o sare.* Între unii acizi și anumite săruri pot avea loc reacții de dublu schimb și rezultă o altă sare și un alt acid. Astfel, în urma reacției dintre acidul sulfuric și azotatul de sodiu rezultă sulfatul de sodiu și acidul azotic :



e) *Reacția dintre un acid și un metal.* Înlocuirea hidrogenului din molecula acizilor se poate face nu numai cu metalul din molecula bazei, ci și cu un metal în stare liberă. Astfel, acidul sulfuric reacționează cu zincul ; rezultă hidrogen și sulfat de zinc :



Înlocuirea hidrogenului poate fi realizată însă numai cu un metal mai activ decît hidrogenul (v. „Seria tensiunilor electrochimice“).

f) *Ionizarea acizilor.* Proprietățile caracteristice ale acizilor în soluție apoasă sînt datorite prezenței ionilor de hidroniu. Un acid este cu atît mai tare, cu cît concentrația acestor ioni în soluție, la o diluție dată, este mai mare, adică cu cît acidul este mai puternic disociat.

Acizii tari, cum sînt acizii clorhidric și azotic, sînt practic complet disociați în ionii lor. Tăria acizilor slabi depinde de gradul lor de disociere. Prin urmare, o măsură a tăriei unui acid este dată de constanta de echilibru :

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{R}^-]}{[\text{HR}][\text{H}_2\text{O}]} = K.$$

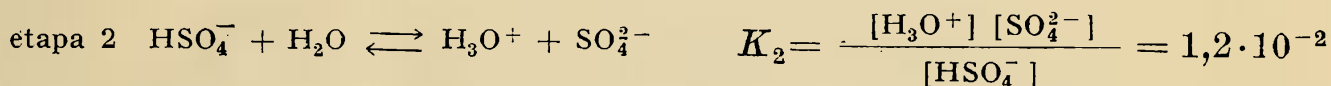
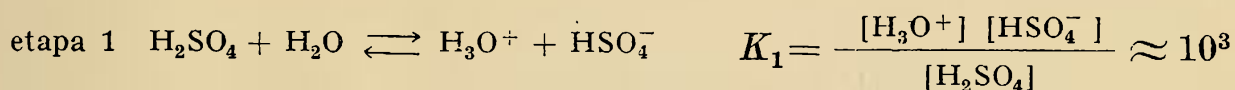
Cum într-o soluție diluată concentrația apei de la numitor este o constantă (circa 55 mol/l), ea poate fi inclusă în constanta de echilibru :

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{R}^-]}{[\text{HR}]} = K_a.$$

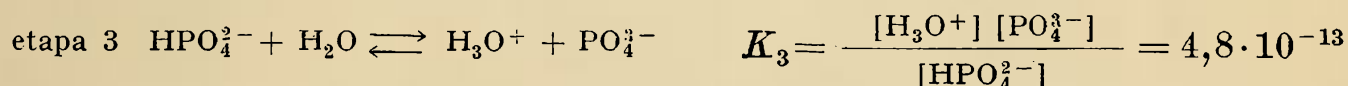
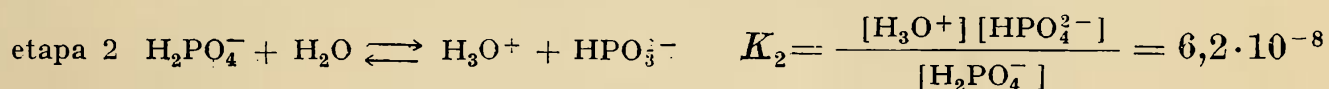
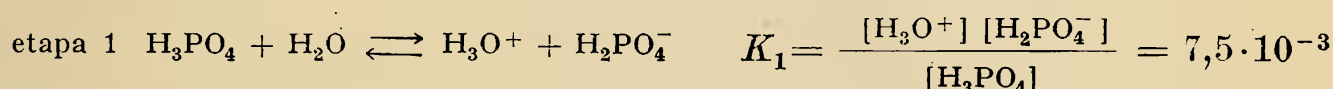
Constanta K_a , caracteristică unui acid, este numită *constantă de aciditate* sau *constantă de ionizare*.

Ionizarea succesivă a acizilor polibazici (poliprotici). Acizii polibazici conțin în moleculă mai mulți atomi de hidrogen pe care îi pot pierde. Acești protoni sînt desprinși din molecula acidului în mod succesiv (în trepte), astfel încît există un număr de *etape de ionizare*, corespunzător numărului de protoni ce pot fi desprinși din molecula acidului. De

exemplu, pentru cele două etape de ionizare ale acidului sulfuric, constantele de ionizare corespunzătoare sînt :



Tot așa, pentru cele trei etape de ionizare ale acidului fosforic, constantele de ionizare corespunzătoare sînt :



Valorile constantelor de ionizare succesivă ale acizilor polibazici K_1 , K_2 , K_3 , descresc în raporturile $1 : 10^{-5} : 10^{-10}$.

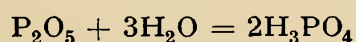
Explicația tendinței descrescînde ca protonul să se desprindă în ionizări succesive constă în faptul că în prima etapă, protonul (care are sarcina pozitivă) se desprinde dintr-o moleculă neutră, pe cînd în celelalte etape, el se desprinde dintr-un ion cu sarcina negativă din ce în ce mai mare. Din cauza atracției electrostatice, îndepărtarea protonului devine deci din ce în ce mai anevoioasă în etape succesive.

Disociația în trepte a acizilor polibazici explică formarea sărurilor acide.

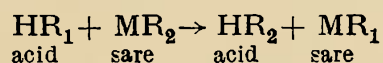
Valorile constantelor de aciditate se determină experimental prin măsurarea pH-ului soluțiilor de acizi.

Metode generale de obținere. Acizii pot fi preparați prin diferite metode.

a) *Combinarea cu apă a unor oxizi acizi.* Astfel, acidul fosforic rezultă din unirea cu apă a pentoxidului de fosfor :



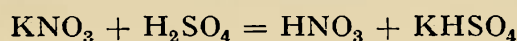
b) *Acțiunea unui acid asupra unei sări.* Reacția de dublu schimb se poate nota în forma generală :



(R_1 și R_2 reprezintă radicalii acizi monovalenți.)

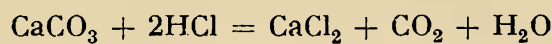
Procesul este de obicei reversibil. Pentru ca reacția să se desfășoare într-un singur sens trebuie să se îndepărteze unul din produsele de reacție din amestecul de reacție. Aceasta se poate realiza în mai multe moduri.

1. Acidul rezultat este volatil sau se descompune ușor într-o anhidridă acidă volatilă și apă. De exemplu, dacă peste azotat de potasiu se toarnă acid sulfuric concentrat se formează acid azotic și sulfat acid de potasiu :



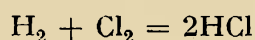
Acidul azotic fiind volatil se degajă din amestecul de reacție și poate fi separat.

Tot așa, dacă peste carbonat de calciu se toarnă acid clorhidric rezultă acid carbonic, care imediat se descompune :



2. Acidul rezultat este greu solubil. De exemplu, pentru obținerea acidului silicic, respectiv a gelului de bioxid de siliciu, se tratează o soluție de silicat de sodiu cu acid clorhidric.

c) *Combinarea directă a hidrogenului cu nemetalul* este o metodă generală de preparare a hidracizilor. Sinteza acidului clorhidric din hidrogen și clor :



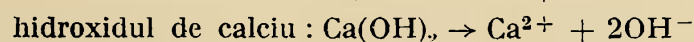
este o metodă aplicată curent și în industrie.

BAZE

Structură. În lumina teoriei disociației electrolitice *bazele sînt definite ca substanțe care conțin în moleculă ioni de hidroxid, OH^- , sau grupa hidroxil, OH , și care disociază în soluție apoasă punînd în libertate ca ioni negativi numai ioni de hidroxid :*

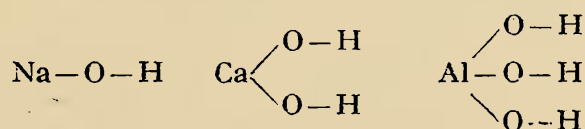


De exemplu :



Formula generală. Formula generală a bazelor este $\text{M}^{\text{I}}(\text{OH})$, unde M^{I} reprezintă un metal monovalent. Întrucît grupa OH este un radical monovalent, se poate construi formula bazei, cunoscînd valența metalului.

La scrierea formulei de structură a unei baze se ține seamă că grupa hidroxil este legată prin atomul de oxigen de metalul bazei. De exemplu :



(În mod obișnuit grupa OH se scrie fără liniuța de legătură între atomul de oxigen și atomul de hidrogen.)

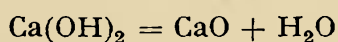
Nomenclatura. Toate bazele se mai numesc *hidroxizi*, deoarece sînt considerate ca rezultate prin combinarea oxidului metalului cu apa. Numele lor se alcătuiește din cuvîntul *hidroxid*, legat de numele metalului prin prepoziția *de*. De exemplu, *hidroxid de sodiu*, *hidroxid de aluminiu* etc.

Dacă de la un metal derivă mai mulți hidroxizi, deosebirea între ei se face, ca și în cazul oxizilor, prin indicarea valenței, cu cifre romane, după numele metalului, sau prin terminația *os* sau *ic* adăugată la numele metalului. De exemplu : $\text{Fe}(\text{OH})_2$, hidroxid de fier(II) sau hidroxid feros ; $\text{Fe}(\text{OH})_3$, hidroxid de fier(III) sau hidroxid feric.

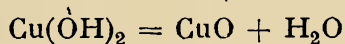
Proprietăți. În majoritatea cazurilor, bazele sînt substanțe solide. După solubilitatea lor în apă, ele se clasifică în *baze solubile* și *baze insolubile*. Hidroxizii metalelor alcaline, LiOH , NaOH , KOH , RbOH și CsOH , care sînt numiți și *alcalii*, sînt solubili în apă ; hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ și $\text{Ba}(\text{OH})_2$, sînt mai puțin solubili în apă . O soluție de bază se mai numește și *soluție alcalină*. Ca exemple de baze insolubile se menționează hidroxizii de cupru, de fier, de aluminiu.

Alcaliile în soluție concentrată sînt leșietice, lunecoase la frecare (asemănător săpunului) și în atingere cu pielea o irită, producînd chiar răni, care sînt dureroase și se vindecă greu. Din această cauză sînt numite substanțe *caustice*. De altfel, hidroxidul de sodiu și hidroxidul de potasiu, substanțe la care această proprietate este cea mai accentuată, sînt cunoscute în practică sub numele de sodă caustică și potasă caustică.

La temperaturi înalte, bazele alcaline ușor solubile se topesc, iar cele mai greu solubile se descompun în oxidul bazic corespunzător și apă ¹⁾. De exemplu, hidroxidul de calciu se descompune în oxid de calciu și apă :



La fel se descompun și bazele insolubile, de exemplu hidroxidul de cupru :



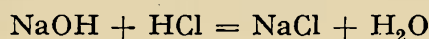
În soluție sau în topitură, bazele alcaline conduc curentul electric. Bazele se caracterizează prin următoarele reacții :

a) *Acțiunea bazelor alcaline asupra indicatorilor.* Schimbarea culorii indicatorilor este o proprietate caracteristică și bazelor. Bazele pot fi re-

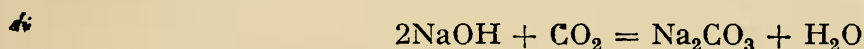
¹⁾ Faptul că bazele, prin descompunere, dau apă și un oxid a dus la folosirea, în mod greșit, a termenului de *hidrat* în loc de *hidroxid* (de exemplu *hidrat de sodiu*, *hidrat de potasiu*). Aceste două noțiuni nu trebuie confundate : *hidroxidul* conține în moleculă grupa *hidroxil*, — OH, pe cînd *hidratul* conține apă (de cristalizare) sub formă de molecule întregi. Hidratul prin încălzire poate pierde, parțial sau total, apa (de cristalizare), fără însă ca substanța în sine să se descompună, pe cînd în cazul hidroxidului, apa rezultă numai în urma descompunerii substanței însăși. De exemplu, prin încălzire $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pierde apa și rezultă sulfatul anhidru, CuSO_4 , pe cînd prin încălzirea hidroxidului de cupru, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, se obțin apă și oxid de cupru, CuO .

cunoscute după culoarea pe care o ia indicatorul în prezența lor : soluția de turnesol se colorează în albastru, soluția de metiloranj în galben, soluția de fenolftaleină în roșu etc.

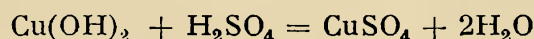
b) *Reacția dintre baze alcaline și acizi.* Bazele alcaline reacționează cu acizii și rezultă o sare și apă. Se reamintește reacția între hidroxidul de sodiu și acidul clorhidric :



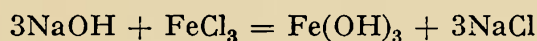
c) *Reacția dintre o bază alcalină și un oxid acid.* Bazele alcaline reacționează cu oxizii acizi formînd o sare și apă. De exemplu, din reacția între hidroxidul de sodiu și bioxidul de carbon rezultă carbonatul de sodiu și apă :



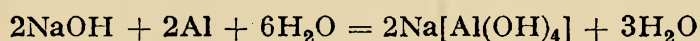
Și bazele insolubile pot reacționa cu acizii formînd o sare și apă. De exemplu, hidroxidul de cupru cu acidul sulfuric formează sulfatul de cupru :



d) *Reacția dintre o bază alcalină și o sare.* Între bazele alcaline și unele săruri pot avea loc reacții de dublu schimb și rezultă o altă bază și o altă sare. De exemplu, din reacția între hidroxidul de sodiu și clorura ferică rezultă hidroxidul feric și clorura de sodiu :



e) *Reacția dintre o bază alcalină și un metal.* Soluțiile hidroxizilor de sodiu sau de potasiu reacționează cu unele metale punînd hidrogen în libertate. De exemplu, în urma reacției între hidroxidul de sodiu și aluminiu rezultă aluminat de sodiu și hidrogen :



f) *Ionizarea bazelor.* Proprietățile caracteristice ale bazelor în soluție sînt datorite prezenței ionilor OH^- . O bază este cu atît mai tare cu cît concentrația ionilor OH^- în soluție, la o diluție dată, este mai mare, adică cu cît baza este mai puternic disociată.

Bazele tari, cum sînt hidroxizii de sodiu și de potasiu, sînt aproape toate echivalente între ele, întrucît toate sînt aproape complet disociate. Bazele slabe se clasifică după valoarea constantei de bazicitate :

$$K_b = \frac{[\text{M}^+][\text{OH}^-]}{[\text{MOH}]}$$

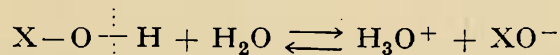
care este o măsură a tăriei unei baze.

Valorile constantelor de bazicitate se determină experimental prin măsurarea pH-ului soluțiilor bazelor.

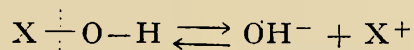
Din punctul de vedere al compoziției nu există o diferență principială între baze și acizi oxigenați. Există chiar mulți hidroxizi care se pot comporta atît ca acizi cît și ca baze ; asemenea hidroxizi se numesc *amfoteri*.

Comportarea hidroxizilor în soluție ca acid sau ca bază depinde de modul în care are loc disocierea lor :

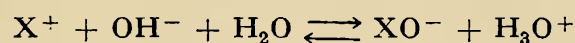
— dacă hidroxidul poate ceda protoni moleculelor de apă, el este un *acid* :



— dacă hidroxidul poate pune în libertate ioni de hidroxid, el este o *bază* :



— dacă același hidroxid poate atât ceda protoni moleculelor de apă, cât și pune în libertate ioni de hidroxid, el este *amfoter* :



Aplicînd legea acțiunii maselor :

$$\frac{[\text{XO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{X}^+][\text{OH}^-]} = \text{const}$$

și ținînd seama că :

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = \text{const},$$

rezultă că, în ambele cazuri, echilibrul este dependent de concentrația ionilor H_3O^+ , respectiv a ionilor OH^- . Astfel, dacă în soluție se adaugă un acid tare, deci se mărește concentrația ionilor H_3O^+ (și, implicit, scade concentrația ionilor OH^-), atunci raportul $[\text{XO}^-]/[\text{X}^+]$ trebuie să scadă în mod corespunzător ; deci, echilibrul se deplasează de la stînga spre dreapta. La fel, la adăugare de o bază tare crește concentrația ionilor OH^- , raportul $[\text{XO}^-]/[\text{X}^+]$ crește, adică echilibrul se deplasează de la dreapta spre stînga.

Prin urmare, *hidroxizii amfoteri se comportă față de acizi tari ca baze, iar față de baze ca acizi.*

Modul diferit de disociație a hidroxizilor depinde de legăturile care există între elementul central, oxigenul și hidrogenul. Forța acestor legături depinde de electronegativitatea elementului central.

Cu cît elementul central este mai electronegativ, cu atît poate atrage mai puternic, — prin intermediul oxigenului, — electronul atomului de hidrogen din grupa hidroxil și deci cu atît mai ușor hidrogenul, prin pierderea electronului său, trece în stare de ion H^+ , adică ionizarea hidroxidului se face după tipul acid (XO^- , H_3O^+). Deci, *un hidroxid este un acid cu atît mai tare cu cît electronegativitatea elementului său central este mai mare.*

Cînd electronegativitatea elementului central scade sub o anumită valoare, atunci hidrogenul, — prin intermediul oxigenului din grupa hidro-

xil, — manifestă o atracție pentru electronul cu care atomul elementului central X participă la legătura X—O și ionizarea hidroxidului se face după tipul bazic (X^+ , OH^-).

Deci, *un hidroxid este o bază cu atât mai tare, cu cât electronegativitatea elementului central este mai mică.*

Aceste două tendințe se echilibrează când electronegativitatea elementului central are valoarea apropiată la 1,7. Ca exemple se indică în tabela 21

Tabela 21

Variația caracterului hidroxizilor cu electronegativitatea

Elementul	Electrone- gativitatea ¹⁾	Hidroxidul	
		$XO_m(OH)_n$ ²⁾	Caracterul
Na	0,9	NaOH	Bază tare
Mg	1,2	$Mg(OH)_2$	Bază slabă
Al	1,5	$Al(OH)_3$	Amfoter
Si	1,8	H_4SiO_4	Acid foarte slab
P	2,1	H_3PO_4	Acid slab
S	2,5	H_2SO_4	Acid tare
Cl	2,8	$HClO_4$	Acid foarte tare

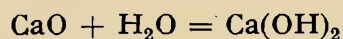
¹⁾ După L. Pauling.

²⁾ La elementele cu valență mai mare, formula hidroxizilor nu mai este $X(OH)_n$, deoarece o parte din grupele hidroxil dispar datorită eliminării de apă.

elementele din a doua perioadă mică și caracterul hidroxizilor lor superiori.

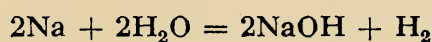
Metode generale de obținere. Bazele se pot obține prin mai multe metode.

a) *Combinarea cu apă a unor oxizi bazici.* Prin această metodă se prepară hidroxidul de calciu din oxid de calciu :



Majoritatea oxizilor de metale, mai ales a celor cu valențe inferioare, sînt anhidride bazice. Totuși, metoda se aplică în măsură mai mică decît în cazul acizilor, deoarece anhidridele bazice se combină mai greu cu apa decît anhidridele acide.

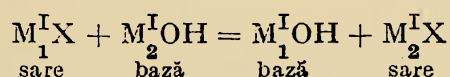
b) *Descompunerea apei de către unele metale.* Înlocuirea hidrogenului din molecula de apă cu un metal constituie una din metodele obișnuite de preparare a alcaliilor. Ca exemplu, se reamintește reacția între apă și sodiu, cînd se formează hidroxidul de sodiu :



c) *Electroliza soluțiilor sărurilor unor metale puternic electropozitive.* De exemplu, prin electroliza soluțiilor sărurilor de potasiu sau de sodiu se

formează la catod hidroxidul metalului respectiv. Așa se prepară industrial hidroxidul de sodiu din clorura de sodiu.

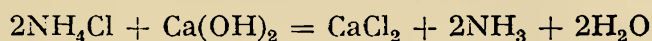
d) *Obținerea bazelor din săruri prin reacție de dublu schimb.* Reacția se poate nota în forma generală :



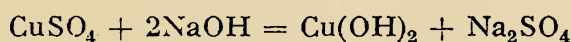
(M_1^I și M_2^I reprezintă metale monovalente.)

Ea reprezintă cea mai importantă metodă de obținere a bazelor (cu excepția hidroxizilor de sodiu, potasiu și calciu), în special în cazurile când :

1) Baza formată sau anhidrida ei este volatilă și se poate îndepărta din amestecul de reacție, ridicând temperatura. Așa se obține amoniacul :



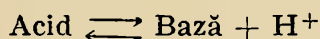
2) Baza formată este insolubilă sau greu solubilă. De exemplu, din reacția dintre sulfatul de cupru și hidroxidul de sodiu rezultă hidroxidul de cupru, $Cu(OH)_2$, o bază insolubilă, și sulfatul de sodiu, Na_2SO_4 , o sare solubilă, care rămâne deci în soluție :



Prin urmare, caracterul disociației depinde de poziția elementului central în sistemul periodic, ceea ce determină tăria legăturilor între element și oxigen, cum și aceea între oxigen și hidrogen.

Teoria transferului de protoni. Au fost definiți drept acizi combinațiile care în soluții apoase formează ioni de hidroniu, H_3O^+ , iar drept baze combinațiile care în soluții apoase disociază ioni de hidroxid, OH^- .

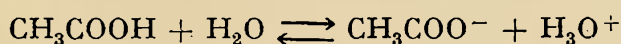
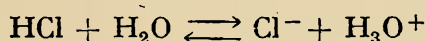
Aceste definiții sînt adecvate însă numai pentru soluții apoase, deoarece în soluțiile neapoase nu se pot forma, de exemplu, ioni de hidroniu. Ca urmare, *J. N. Brønsted* (1923) a definit drept acid, orice substanță care are tendința de a ceda protoni, iar drept bază, orice substanță care are tendința de a accepta protoni. Deci, conform acestei definiții, relația între un acid și o bază este :



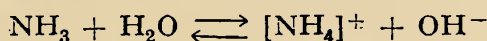
Ea reprezintă un transfer de protoni, adică este o reacție protolitică.

Acidul și baza între care există o astfel de legătură se numesc *corespondente* sau *conjugate*, iar întregul sistem se numește un sistem *acid-bază*.

În acest sens, acidul clorhidric sau acidul acetic, avînd tendința de a ceda protoni :

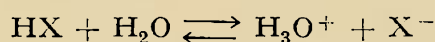


sînt acizi, iar apa, din cauza tendinței de a accepta protoni, este o bază. Însă, în reacția reversibilă :



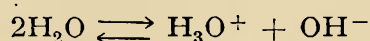
NH_3 și OH^- , deoarece pot accepta protoni, sînt baze, iar $[\text{NH}_4]^+$ și H_2O cedînd protoni, sînt acizi.

Pe baza *teoriei transferului de protoni (teoriei protolitice)* a acizilor și bazelor se poate înțelege de ce caracterul acid sau bazic al unei combinații nu depinde numai de caracterul chimic al acestora, ci și de natura dizolvanțului. Astfel, cu cît afinitatea moleculelor de dizolvant pentru protoni este mai mare, cu atît se manifestă mai puternic caracterul acid al substanței dizolvate. Apa fiind un dizolvant cu caracter bazic, echilibrul protolitic al acizilor tari dizolvați în apă :



este practic deplasat spre dreapta ; de aceea, acizii tari sînt aproape total disociați în apă.

Amoniacul lichid (adică lichefiat) prezintă proprietăți bazice mai accentuate decît apa. După cum apa disociază (deși în slabă măsură) în ioni H_3O^+ și OH^- :



tot așa amoniacul lichid poate disocia în ioni $[\text{NH}_4]^+$ și $[\text{NH}_2]^-$:



Comun acestor două procese de disociație este cedarea unui proton de către o moleculă de dizolvant unei alte molecule de dizolvant, așa încît rezultă o pereche de ioni cu sarcini contrare.

Însă pe cînd produsul ionic al apei (*constantă de autoprotoliză*) este $1,1 \cdot 10^{-14}$ (v. „Disociația electrolitică a apei“), în cazul amoniacului, constanta de autoprotoliză este $1,0 \cdot 10^{-22}$.

În mediu de amoniac lichid, un acid va da naștere ionilor $[\text{NH}_4]^+$. Întrucît însă amoniacul lichid este mai bazic decît apa, acizii care în apă sînt acizi slabi, în amoniac vor fi acizi tari. Chiar apa în amoniac lichid este un acid tare.

În mod similar se comportă și alcoolul metilic sau alcoolul etilic. Un acid în soluție de alcool metilic dă naștere la ioni $[\text{CH}_3\text{OH}_2]^+$, după cum în soluție de alcool etilic dă naștere la ioni $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2]^+$. Caracterul bazic al acestor dizolvanți este mai pronunțat decît al apei, dar mai slab decît al amoniacului lichid.

Acidul sulfuric are o aciditate mare și o constantă de autoprotoliză foarte mică. De aceea, substanțe care în soluții apoase se comportă ca acizi au caracter bazic în acid sulfuric concentrat, întrucît acceptă un proton de la acesta.

Există și unii dizolvanți care nu pot nici accepta nici ceda protoni, ca de exemplu hidrocarburile. În asemenea dizolvanți nu se pot produce disociații electrolitice.

Teoria transferului de protoni ajută la înțelegerea mecanismului catalizei omogene prin acizi și baze.

La cataliza prin acizi, ca și la cataliza prin baze, se formează un produs intermediar. În primul caz, produsul intermediar rezultă prin acceptarea de către moleculele unuia din reactanți,

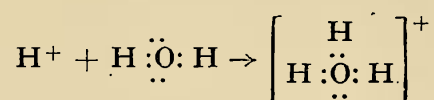
a unui proton cedat de catalizator. În al doilea caz, produsul intermediar rezultă prin cedarea unui proton de către molecula unuia din reactanți.

Produsul intermediar format se descompune imediat, și anume la cataliza acidă el cedează un proton, iar la cataliza bazică el acceptă un proton, regenerînd în modul acesta catalizatorul.

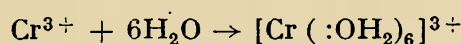
Exemple de cataliză omogenă se întîlnesc la multe reacții organice, de exemplu la condensări de aldehide, esterificări, polimerizări de hidrocarburi olefinice etc.

Concepția lui Lewis despre acizi și baze. Într-un sens mai larg, *G. N. Lewis* (1938) a definit drept bază o substanță capabilă să furnizeze o pereche de electroni pentru o legătură, iar ca acid, o substanță care poate accepta o pereche de electroni.

Prin urmare, reacția fundamentală între acizi și baze corespunde la formarea unei legături coordinative, bazele avînd rol de donor, iar acizii, rol de acceptor. De exemplu, după concepția lui Lewis, la formarea ionului de hidroniu, H_3O^+ :



ionul H^+ este acidul, iar H_2O este baza, după cum la formarea ionului complex hexaaquocrom, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$:



ionul Cr^{3+} este acidul, iar H_2O este baza.

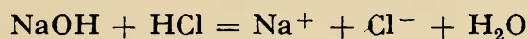
SĂRURI

Structură. Dacă se tratează soluția unui acid cu o soluție de bază, atunci ionii de hidrogen (respectiv hidroniu) se combină cu ionii de hidroxid formînd apă :



Dacă în urma reacției s-au combinat practic toți ionii H_3O^+ și OH^- (neutralizare), în soluție rîmîn numai ionii negativi ai acizilor (ioni de radicali acizi) și ionii pozitivi ai bazelor (ionii de metal), care, avînd sarcini de semn contrar, se atrag. Cînd soluția este suficient de concentrată se produce cristalizarea. Produsul rezultat este o sare.

De exemplu, în cazul reacției :



ionii Na^+ și Cl^- rîmîn în soluție; la concentrarea soluției se formează rețeaua cristalină a clorurii de sodiu.

Prin urmare, *sărurile pot fi considerate rezultate prin combinarea unui acid cu o bază, cu eliminare de apă.*

Formula generală. Avînd în vedere că o sare este alcătuită dintr-un metal și un radical acid, formula generală a unei sări poate fi scrisă $\text{M}^{\text{I}}\text{R}$, în care M^{I} reprezintă metalul și R —radicalul acid.

Pentru alcătuirea formulei unei sări se va ține seamă de indicațiile date pentru scrierea formulei unei combinații binare, cu mențiunea că unul dintre componente este un radical acid. Deci, pentru stabilirea formulei unei sări trebuie să fie cunoscute valența metalului și valența radicalului acid.

Clasificare. După comportarea lor, sărurile se pot împărți în : *săruri neutre, săruri acide și săruri bazice.*

Sărurile neutre (sau *normale*) sînt combinații în care toți atomii de hidrogen din molecula de acid sînt înlocuiți prin atomi de metal (adică au rezultat prin saturare reciprocă între cantități echivalente de acid și bază). De exemplu sulfatul de sodiu, Na_2SO_4 .

Cînd hidrogenul acidului este înlocuit prin două metale diferite, sărurile rezultate se numesc *săruri duble*. De exemplu $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ este un sulfat dublu de aluminiu și potasiu.

Sărurile acide sînt combinații care conțin în moleculă unul sau doi atomi de hidrogen de la acidul de la care a provenit sarea (adică au rezultat în urma reacției între mai mulți echivalenți de acid cu un echivalent de bază). De exemplu, în afară de carbonatul de sodiu (neutru), Na_2CO_3 , mai există un carbonat acid, în care numai un atom de hidrogen a fost înlocuit cu un atom de sodiu și, deci, în molecula sării a mai rămas un atom de hidrogen; formula acestui carbonat este NaHCO_3 . Se înțelege că :

— *acizii monobazici (monoprotici)*, de exemplu HCl sau HNO_3 , avînd în moleculă numai un atom de hidrogen, nu pot forma săruri acide ;

— *acizii bibazici (biprotici)*, de exemplu H_2SO_4 sau H_2CO_3 , pot forma un singur tip de săruri acide, și anume săruri care au în moleculă unul din cei doi atomi de hidrogen ai acidului, celălalt atom de hidrogen fiind înlocuit cu un metal (de exemplu NaHSO_4 , NaHCO_3) ;

— *acizii tribazici (triprotici)*, de exemplu H_3PO_4 sau H_3AsO_4 , pot forma două tipuri de săruri acide, și anume :

1) săruri în care metalul a înlocuit un singur atom de hidrogen al acidului și, prin urmare, în compoziția sării mai există doi atomi de hidrogen (de exemplu NaH_2PO_4 sau NaH_2AsO_4) ; acestea sînt săruri *primare* sau *biacide* ;

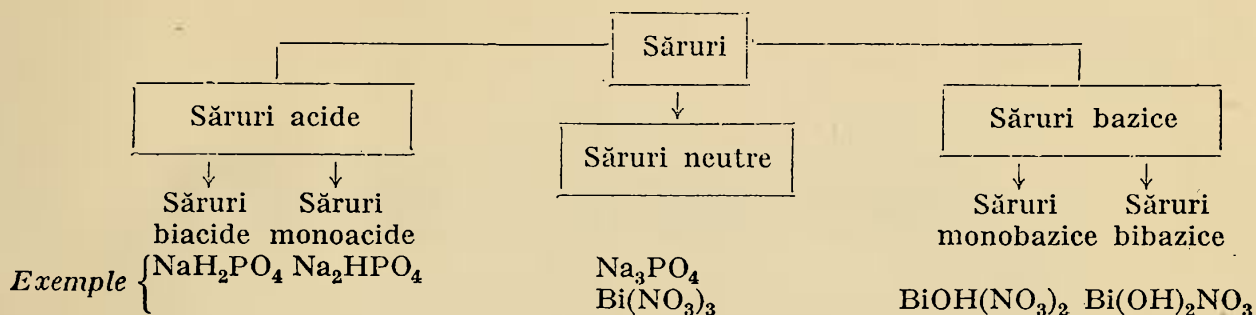
2) săruri în care metalul a înlocuit doi atomi de hidrogen ai acidului și, prin urmare, în compoziția sării mai există un atom de hidrogen (de exemplu Na_2HPO_4 sau Na_2HAsO_4) ; acestea sînt săruri *secundare* sau *monoacide*.

Sărurile bazice sau *hidroxizi-săruri* sînt combinații care conțin în moleculă una sau mai multe grupe OH de la baza de la care a provenit sarea (adică un rezultat în urma reacției între un echivalent de acid cu mai mulți echivalenți de bază). De exemplu, $\text{BiOH}(\text{NO}_3)_2$ și $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$. (Grupele OH provin de la hidroxidul de bismut, $\text{Bi}(\text{OH})_3$).

După cum în molecula sării există una sau două grupe OH, sărurile respective sînt *monobazice* sau *bibazice*.

Se cunosc și săruri bazice care conțin anioni O^{2-} , adică *oxi-săruri*. De exemplu, BiOCl .

În schema care urmează se arată clasificarea generală a sărurilor :



Nomenclatură. Deoarece o sare este formată dintr-un radical acid, — un anion —, și un metal, — un cation —, numele sării trebuie să reflecte aceste două componente.

Numele radicalului acid (anionului). La acizii binari (al căror nume are terminația *hidric*), anionii au numele format din numele elementului și sufixul *ură*. De exemplu, acid clorhidric — clorură; acid sulfhidric — sulfură.

La acizii poliatomici (adică oxoacizii) al căror nume este terminat în *ic*, anionii au numele format din numele elementului și sufixul *at*. De exemplu acid sulfuric — sulfat, acid carbonic — carbonat.

Terminația *it* la numele elementului indică o stare inferioară de oxidare a acestuia. De exemplu acid sulfuros — sulfat; acid azotos — azotit; acid hipocloros — hipoclorit.

Numele metalului (cationului). Când metalul din compoziția sării are o singură stare de oxidare, numele lui rămâne neschimbat; el se leagă de numele anionului prin prepoziția *de*. De exemplu clorură *de* sodiu; sulfat *de* calciu.

La sărurile binare, la care metalul poate avea diferite stări de oxidare, proporția stoechiometrică între componente se indică în mod obișnuit, fie prin prefixele numerice: *mono*, *bi*, *tri*, *tetra*, *penta* etc. care precedează numele elementului la care se referă fie prin numere romane, reprezentând numărul de oxidare (sau valența stoechiometrică) a elementului, notate în paranteze imediat după numele acestuia. De exemplu TiCl_2 se numește biclorură de titan sau clorură de titan(II); TiCl_3 se numește triclorură de titan sau clorură de titan(III); TiCl_4 se numește tetraclorură de titan sau clorură de titan(IV) etc.

Indicarea valențelor metalului prin sufixele *os* și *ic* se restrânge numai pentru elementele care nu prezintă mai mult de două grade de oxidare. De exemplu FeSO_4 — sulfat feros; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — sulfat feric.

În mod obișnuit, pentru a indica o sare acidă se intercalează cuvântul *acid* între numele radicalului acid și numele metalului sării respective (nume care rămâne neschimbat). De exemplu NaHCO_3 , carbonat acid de sodiu.

După o nomenclatură mai veche, numele sării acide se formează cu ajutorul prefixului *bi* la radicalul acid. De exemplu, în loc de carbonat acid de sodiu se mai spune bicarbonat de sodiu.

După nomenclatura internațională numele unei sări ce conține hidrogen acid, adică o *sare acidă*, se formează cu ajutorul cuvîntului „hidrogen” (care indică hidrogenul prezent ce poate fi înlocuit) notat imediat după numele anionului. De exemplu: NaHSO_4 — sulfat de *hidrogen* și sodiu.

Cînd acizii de la care derivă sarea sînt tribazici, pentru a deosebi între ele sărurile acide, cuvîntul *acid* intercalat între numele radicalului acid și al metalului este completat cu prefixul *mono* și *bi*, după cum sarea conține unul sau doi atomi de hidrogen. De exemplu: NaH_2PO_4 — fosfat *biacid* de sodiu; Na_2HPO_4 — fosfat *monoacid* de sodiu.

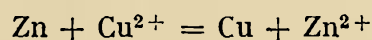
Diferența între mai multe săruri ale aceluiași acid se mai exprimă ținînd seamă de numărul atomilor de metal care intră în compoziția sării prin prefixele *mono*, *di*, *tri*, adăugate la numele metalului. De exemplu: NaH_2PO_4 — fosfat *monosodic*; Na_2HPO_4 — fosfat *disodic*; Na_3PO_4 — fosfat *trisodic*.

Pentru a indica o *sare bazică* se intercalează cuvîntul *bazic* între numele radicalului acid și numele metalului sării respective. De exemplu: $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ — carbonat *bazic* de cupru; $\text{Pb}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ — carbonat *bazic* de plumb.

Sistemul prezent de nomenclatură a sărurilor bazice folosește prefixele *hidroxi*, respectiv *oxi* la anion. De exemplu, $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ — *hidroxi*-clorură de magneziu; BiOCl — *oxi*-clorură de bismut.

Proprietăți. Sărurile sînt substanțe solide, de cele mai multe ori cristalizate. Unele dintre ele sînt colorate, de exemplu sărurile de cupru, fier, mangan, cobalt, nichel etc. Solubilitatea sărurilor în apă este diferită; unele dintre ele sînt foarte solubile, iar altele au solubilitatea atît de redusă, încît practic pot fi considerate insolubile. În soluție, sărurile sînt dissociate în ioni.

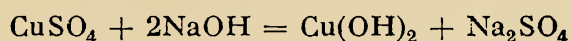
a) *Reacția dintre săruri și metale.* În unele cazuri, metalele pot reacționa cu săruri formînd o altă sare și punînd în libertate metalul sării inițiale. De exemplu, zincul înlocuiește cuprul din sulfatul de cupru; cuprul se depune în stare metalică, iar zincul trece sub formă de sulfat de zinc:



Un metal mai activ poate scoate din soluție numai un alt metal mai puțin activ (v. „Seria tensiunilor electrochimice”).

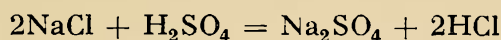
Activitatea metalelor se manifestă numai în cazul acțiunii unui metal liber asupra unui alt metal component al unei sări în soluție. Ea nu se manifestă cînd ambele metale se găsesc sub formă de săruri în soluție.

b) *Reacția dintre săruri și hidroxizi alcalini.* Din reacția de dublu schimb dintre hidroxizi alcalini și săruri rezultă o altă sare și o nouă bază. Ca exemplu, se reamintește reacția între sulfatul de cupru și hidroxidul de sodiu, cînd rezultă hidroxidul de cupru și sulfatul de sodiu:

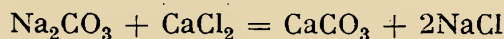


c) *Reacția dintre săruri și acizi.* Sărurile pot forma reacții de dublu schimb cu acizii și rezultă săruri noi și acizi noi. Un exemplu de asemenea

reacție este reacția dintre clorura de sodiu și acidul sulfuric, cînd rezultă sulfatul de sodiu și acidul clorhidric, care se degajă :



d) *Reacția dintre două săruri diferite.* Sărurile pot reacționa și între ele formînd două săruri noi. De exemplu, carbonatul de sodiu poate reacționa cu clorura de calciu ; se obține carbonatul de calciu și clorura de sodiu :

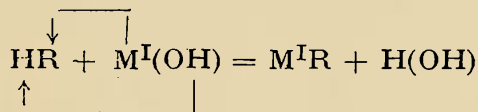


Această metodă este folosită atunci cînd una dintre sărurile preparate este insolubilă.

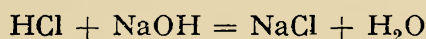
Reacțiile dintre săruri și hidroxizi alcalini, acizi sau alte săruri se pot desfășura în ambele sensuri sau într-un singur sens (cînd cel puțin unul din produsele de reacție se poate îndepărta din amestec).

Metode generale de obținere. Există mai multe posibilități de preparare a sărurilor.

a) *Reacția dintre un acid și o bază.* Notînd acidul cu HR (în care R reprezintă radicalul acid) și baza cu M(OH) (în care M reprezintă metalul bazei), reacția de dublu schimb care are loc se poate scrie :

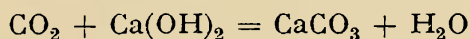


Ca exemplu se reamintește reacția dintre acidul clorhidric și hidroxidul de sodiu :

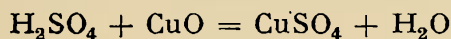


În locul acizilor și bazelor se pot folosi și anhidridele lor. Astfel, o sare poate fi preparată prin :

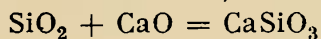
— *reacția dintre o anhidridă acidă și o bază* ; de exemplu, reacția dintre bioxidul de carbon și hidroxidul de calciu, cînd se obține carbonatul de calciu și apă :



— *reacția dintre un acid și o anhidridă bazică* ; de exemplu, reacția dintre acidul sulfuric și oxidul de cupru, cînd se obține sulfatul de cupru și apă :

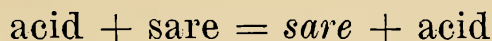


— *reacția dintre o anhidridă acidă și o anhidridă bazică* ; de exemplu, la încălzire, din bioxidul de siliciu și oxidul de calciu se obține silicatul de calciu :

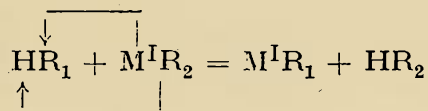


Acest proces de formare a unei sări este un simplu proces de adiție spre deosebire de primele două metode, care reprezintă reacții de schimb.

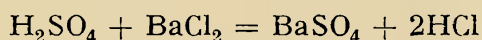
b) *Reacția dintre un acid și o sare.* Reacția care stă la baza acestei metode se poate exprima :



sau, notînd acidul inițial cu HR_1 și sarea inițială cu $\text{M}^{\text{I}}\text{R}_2$:



Ca exemplu se indică reacția dintre acidul sulfuric și clorura de bariu, cînd rezultă sulfatul de bariu și acidul clorhidric :

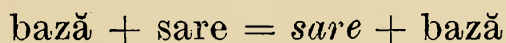


Deși această reacție generală reprezintă o metodă de obținere a acizilor, ea poate fi folosită și pentru prepararea unor săruri. Pentru aceasta trebuie, însă, să se desfășoare într-un singur sens, ceea ce este posibil cînd :

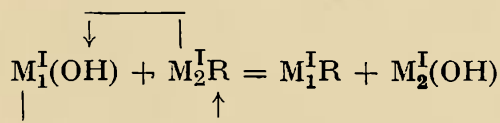
— sarea rezultată din reacție este greu solubilă, ca în exemplul de mai sus ;

— acidul rezultat din reacție este volatil (ca în cazul reacției între acidul sulfuric și clorura de sodiu, cînd rezultă acidul clorhidric, volatil, și sulfatul de sodiu, solubil).

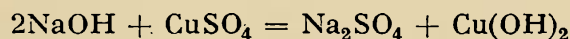
c) *Reacția între o bază și o sare.* O bază alcalină poate reacționa cu o sare pentru a forma o altă sare și o altă bază :



Folosind notațiile generale pentru baza inițială $\text{M}_1^{\text{I}}(\text{OH})$ și pentru sarea inițială $\text{M}_2^{\text{I}}\text{R}$, reacția de dublu schimb între aceste substanțe este :

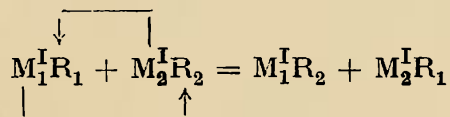


Ca exemplu se reamintește reacția între sulfatul de cupru și hidroxidul de sodiu, cînd rezultă sulfatul de sodiu și hidroxidul de cupru :

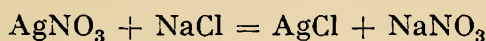


Această reacție este însă folosită în practică mai mult pentru prepararea bazelor insolubile.

d) *Reacția între două săruri.* Două săruri pot reacționa între ele pentru a forma două săruri noi. Reacția poate fi reprezentată în forma generală :

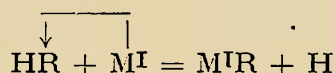


Ca exemplu se reamintește reacția între azotatul de argint și clorura de sodiu, când se formează clorura de argint și azotatul de sodiu :

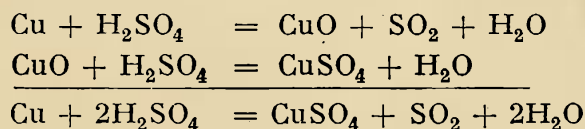


Această metodă se aplică totdeauna când una dintre sărurile rezultate se poate separa de cealaltă datorită insolubilității sau volatilității. (În exemplul de mai sus, AgCl fiind un precipitat, se separă ușor).

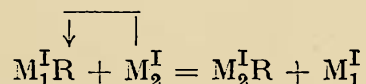
e) *Reacția între un metal și un acid*. Metalele mai active decât hidrogenul îl pot înlocui în acizi cu formare de sare și degajare de hidrogen :



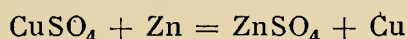
Metalele mai puțin active decât hidrogenul reacționează numai cu acizi oxidanți ; se formează, de asemenea, o sare (însă hidrogenul nu se mai degajă, fiind oxidat la apă) :



f) *Reacția între un metal și o sare*. Un metal poate înlocui într-o sare un alt metal mai puțin activ decât el ; se formează o nouă sare și se pune în libertate metalul sării inițiale :



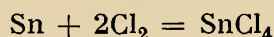
Ca exemplu se reamintește acțiunea zincului asupra sulfatului de cupru, când se formează sulfatul de zinc și se separă cupru :



g) *Combinarea directă a elementelor*. Aceasta este o metodă folosită pentru obținerea unor săruri ale hidracizilor. Așa se poate obține, de exemplu, sulfura de fier :

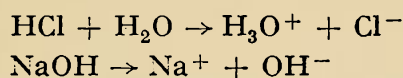


sau clorura stanică :

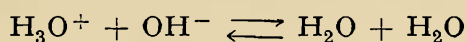


Neutralizarea. O soluție se numește *neutră* dacă nu are nici caracter acid nici caracter bazic. De aceea, pentru neutralizarea unei soluții diluate de *acid tare* trebuie introdusă în soluție o *bază tare* pentru ca ionii OH^- ai bazei să neutralizeze reacția acidă produsă de prezența ionilor H^+ (adică H_3O^+) ai acidului din soluție. În mod similar, pentru a neutraliza o soluție diluată de *bază tare* trebuie introdus în soluție un acid tare. Ca exemplu, se consideră neutralizarea acidului clorhidric cu hidro-

xid de sodiu. Acidul clorhidric, cum și hidroxidul de sodiu sînt electroliți tari, deci, practic, complet disociați în soluție :



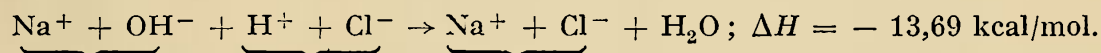
După amestecarea soluțiilor, ionii OH^- și H_3O^+ formează molecule de apă, extrem de puțin disociate în ioni :



independent de natura acidului sau a bazei.

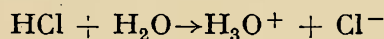
Prin formarea moleculelor de apă dispar proprietățile acide, produse de prezența în exces a ionilor H_3O^+ , și cele bazice, cauzate de prezența în exces a ionilor OH^- , iar soluția capătă un caracter neutru, determinat de egalitatea în concentrație a ionilor H_3O^+ și OH^- . Momentul cînd toți ionii H_3O^+ și OH^- existenți în soluție se combină pentru a forma apă reprezintă *momentul de neutralizare*.

Dovadă că reacția fundamentală, cînd se tratează o soluție diluată de acid tare cu o soluție diluată de bază tare, constă în formarea moleculelor de apă din ioni H_3O^+ și OH^- , este că variația entalpiei, ΔH , care însoțește neutralizarea unui acid tare cu o bază tare în soluție diluată, are o valoare constantă de 13,69 kcal, la 20°C, indiferent de acidul tare și baza tare care reacționează :



Prin urmare, *căldura de neutralizare* este, practic, independentă de natura acidului și a bazei existente în soluție diluată.

Dacă se tratează, însă, un *acid tare* cu o *bază slabă*, pe lîngă procesul de formare a moleculelor de apă, mai are loc și procesul de ionizare a electrolitului slab. Ca exemplu, cînd se amestecă o soluție de acid clorhidric cu o soluție de hidroxid de amoniu rezultă o soluție care, în primul moment, conține un număr mare de ioni H_3O^+ și Cl^- :



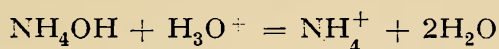
un număr mai mic de ioni $[\text{NH}_4]^+$ și OH^- , cum și moleculele nedisociate de NH_4OH , conform echilibrului :



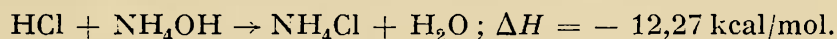
Ionii H_3O^+ și OH^- se combină formînd molecule de apă, practic nedisociate, ceea ce are drept urmare disociația unei alte cantități de molecule NH_4OH , și așa mai departe. În modul acesta, aproape toate moleculele de NH_4OH disociază.

Deci, în reacția între un acid tare și o bază slabă, moleculele de apă se formează pe măsura desfășurării reacției. Deoarece ionii H_3O^+ proveniți de la acid reacționează cu ionii OH^- proveniți de la bază, pentru ca echilibrul să se mențină, disociația bazei continuă cît timp se pot forma ioni

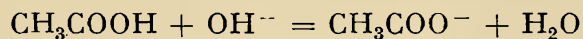
OH^- . Prin urmare, neutralizarea unei baze slabe cu un acid tare este reprezentată în întregime prin reacția :



Cum disociația bazei slabe este însoțită de o absorbție de căldură, variația entalpiei acestei reacții este mai mică decât la reacția de neutralizare între un acid tare și o bază tare :



Tot așa, dacă se tratează un *acid slab* cu o *bază tare*, prin faptul că ionii OH^- proveniți de la bază reacționează cu ionii H_3O^+ proveniți de la acid, pentru ca echilibrul să se mențină, disociația acidului continuă cît timp se pot forma ioni H_3O^+ . De exemplu, neutralizarea acidului acetic cu o bază tare este reprezentată prin reacția :



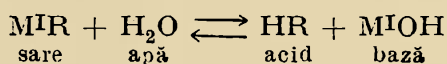
Cum și disociația acidului slab este însoțită de o absorbție de căldură, variația entalpiei unei asemenea reacții este mai mică decât la reacția de neutralizare între un acid tare și o bază tare.

Prin urmare, efectul termic al reacției de neutralizare a unui acid tare cu o bază slabă sau a unui acid slab cu o bază tare depinde de natura combinațiilor.

La neutralizarea *acizilor slabi* cu *baze slabe* se stabilesc echilibre care depind de tăria acidului și a bazei.

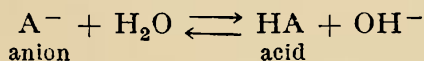
Determinarea punctului la care se produce saturarea acizilor cu bazele, adică a *punctului de echivalență*, se face prin titrări ; în acest scop se folosesc indicatori.

Hidroliza. Prin hidroliză se înțelege reacția între ionii unei substanțe dizolvate și apa. Cel mai frecvent hidrolizează sărurile. Prin hidroliza sărurilor rezultă acidul și baza de la care a provenit sarea :



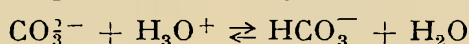
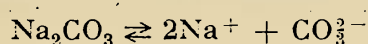
Hidroliza unei sări are loc numai dacă cel puțin unul din componentele sării (acidul sau baza) din care a provenit este un electrolit slab. Ea decurge diferit, în funcție de tăria acidului și a bazei din care este formată sarea.

a) *Hidroliza unei sări formate dintr-un acid slab și o bază tare.* Sarea unui acid slab hidrolizează după reacția :

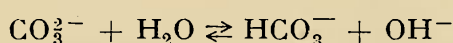


Acidul slab se reformează ; concomitent crește concentrația în ioni de hidroxid, OH^- , astfel încît soluția are reacție alcalină. Un exemplu îl prezintă o soluție de carbonat de sodiu în apă. Carbonatul de sodiu fiind un electrolit tare, este practic complet disociat în ionii Na^+ și CO_3^{2-} . Apa avînd un grad de disociere extrem de mic, numărul redus de ioni H_3O^+

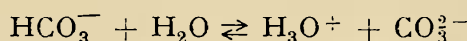
și OH^- sînt în echilibru cu un număr mare de molecule de apă. Ionii CO_3^{2-} se combină cu ionii H_3O^+ și formează ionii HCO_3^- (care disociază mult mai greu decît moleculele de H_2CO_3). Legarea ionilor H_3O^+ de ionii CO_3^{2-} strică însă echilibrul; pentru restabilirea lui, disociază un alt număr de molecule de apă. În modul acesta, în soluție se adună un număr din ce în ce mai mare de ioni OH^- , care împreună cu numărul echivalent de ioni Na^+ reprezintă componentele hidroxidului de sodiu disociat în soluție:



adică :



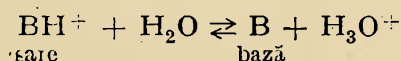
În realitate, și ionul HCO_3^- disociază mai departe :



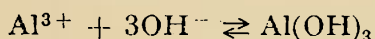
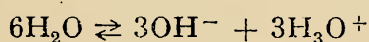
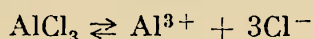
însă gradul lui de disociere este extrem de mic, astfel încît numărul de ioni H_3O^+ rezultați, care reintră în soluție, este cu totul neglijabil.

Prin urmare, *la hidroliza unei sări formate dintr-un acid slab și o bază tare rezultă cantitatea echivalentă de acid și bază; cum baza este însă disociată total față de acidul disociat parțial, soluția are o reacție bazică.*

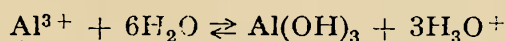
b) *Hidroliza unei sări formate dintr-un acid tare și o bază slabă.* Sarea unei baze slabe hidrolizează după reacția :



Baza slabă se reformează; concomitent crește concentrația în ioni de hidroniu, H_3O^+ , astfel încît soluția are reacție acidă. Un exemplu îl prezintă o soluție de clorură de aluminiu în apă. În soluție, în primul moment, va exista un număr mare de ioni Cl^- și Al^{3+} , proveniți prin disociația clorurii de aluminiu, și un număr limitat de ioni H_3O^+ și OH^- , proveniți prin disociația apei. Ionii Al^{3+} se combină cu ionii OH^- pentru a forma hidroxidul de aluminiu, $\text{Al}(\text{OH})_3$, o substanță foarte puțin solubilă. În modul acesta ionii OH^- sînt îndepărtați continuu din soluție și deci este perturbat echilibrul de disociație a apei. Ionii H_3O^+ acumulați în urma disociației moleculelor de apă, împreună cu un număr echivalent de ioni Cl^- , formează ionii componenți ai acidului clorhidric din soluție :

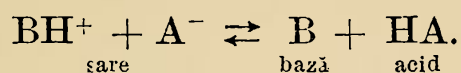


adică :

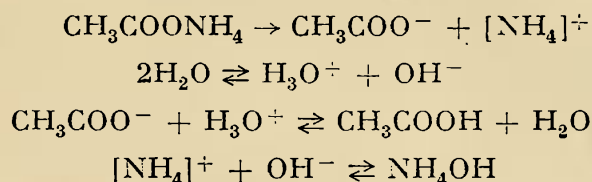


Prin urmare, *la hidroliza unei sări formate dintr-un acid tare și o bază slabă, rezultă cantități echivalente de acid și bază; deoarece acidul este însă disociat total față de baza disociată parțial, soluția are reacție acidă.*

c) *Hidroliza unei sări formate dintr-un acid slab și o bază slabă.* Sarea unui acid slab cu o bază slabă hidrolizează după reacția :



Un exemplu îl prezintă o soluție de acetat de amoniu în apă. Ca orice sare, acetatul de amoniu în soluție se găsește complet disociat în ioni CH_3COO^- și $[\text{NH}_4]^+$. În soluție, însă, ionii CH_3COO^- se combină cu ionii H_3O^+ proveniți prin disociația apei și formează molecule de acid acetic, care este un electrolit slab; ionii NH_4^+ se combină cu ionii OH^- proveniți din disociația apei, spre a forma molecule de hidroxid de amoniu, acesta fiind de asemenea un electrolit slab. Deci reacția de hidroliză a acetatului de amoniu poate fi formulată astfel :



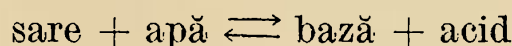
Prin urmare, ionii H_3O^+ și OH^- proveniți prin disociația apei sînt îndepărtați din soluție pe măsura formării acidului acetic și a hidroxidului de amoniu. Amîndoi acești electroliti fiind slabi, sînt foarte puțin disociați în ioni; totuși, gradul de disociere al hidroxidului de amoniu fiind ceva mai mare decît al acidului acetic, înseamnă că în soluție numărul de ioni OH^- depășește într-o măsură foarte mică numărul de ioni H_3O^+ . Deci, soluția are un caracter aproape neutru (mai exact, foarte slab bazic).

Deci, *la hidroliza unei sări formate dintr-un acid slab și o bază slabă reacționează anionul, respectiv cationul sării, cu apa formînd ioni de hidroxid, respectiv de hidrogen (hidroniu), pe lîngă molecule greu disociabile de acid sau de bază.*

Acest caz se deosebește de cazul unei sări rezultate prin neutralizarea unui acid tare cu o bază tare, cînd ionii sării rezultate prin neutralizare rămîn în soluție, adică nu formează molecule cu ionii apei; din această cauză, concentrația ionilor H_3O^+ și OH^- din soluție rămîne aceeași ca și la apa pură.

Din cele arătate reiese că hidroliza este o reacție parțial inversă neutralizării, sau constituie un fenomen de împiedicare a unei neutralizări complete datorită acțiunii apei. Prin neutralizare, dintr-un acid și o bază rezultă o sare și apă; prin hidroliză, dintr-o sare și apă rezultă un acid și o bază.

Echilibrul hidrolitic este dat de ecuația :



Deoarece concentrația apei poate fi considerată constantă, rezultă expresia constantei de hidroliză :

$$K_h = \frac{[\text{bază}] \cdot [\text{acid}]}{[\text{sare nehidrolizată}]}$$

Ca măsură a hidrolizei folosește *gradul de hidroliză*, γ , care reprezintă raportul dintre cantitatea de substanță hidrolizată și cantitatea totală de substanță dizolvată :

$$\gamma = \frac{\text{cantitatea hidrolizată}}{\text{cantitatea totală dizolvată}}$$

Gradul de hidroliză se exprimă în fracții sau procente. De exemplu, gradul de hidroliză al carbonatului de sodiu în soluție 0,1 n este 0,029%. Aceasta înseamnă că din 100 molecule Na_2CO_3 dizolvate, numai 2,9 sînt hidrolizate.

Gradul de hidroliză depinde de natura sării, de concentrația soluției și de temperatură. El este cu atît mai mare cu cît : acidul sau baza rezultată prin hidroliză are o constantă de disociere mai mică, soluția este mai diluată și temperatura soluției este mai mare (în acest caz, ionizarea proprie a apei, adică concentrația în ioni H_3O^+ și OH^- , crește) :

$$\gamma \approx \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a \cdot c}}$$

unde $K_{\text{H}_2\text{O}}$ este produsul ionic al apei; K_a — constanta de disociere a acidului slab (respectiv a bazei slabe) care rezultă la disociere; c — concentrația soluției.

Exemplu. Să se calculeze gradul de hidroliză al unei soluții de acetat de sodiu, CH_3COONa , de concentrație 0,1 m, știind că constanta de disociere a acidului acetic este $1,76 \cdot 10^{-5}$, iar produsul ionic al apei, $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,1 \cdot 10^{-14}$.

R e z o l v a r e . Introducînd valorile în relația :

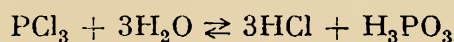
$$\gamma \approx \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a \cdot c}}$$

rezultă :

$$\gamma \approx \sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}} = 1,2$$

Deci soluția de acetat de sodiu hidrolizează 0,012 %.

În chimie, noțiunea de hidroliză se mai folosește uneori și într-un sens mai larg. Astfel, reacția între o halogenură de nemetal și apă, ca de exemplu între triclorura de fosfor și apă, cînd rezultă acid clorhidric și acid fosforos :



este considerată de asemenea ca o hidroliză (componentele apei reacționează cu componentele halogenurii).

FENOMENE DE SUPRAFAȚĂ

TENSIUNEA SUPERFICIALĂ

Tensiunea superficială a lichidelor pure. După cum s-a arătat, asupra moleculelor din interiorul unui lichid acționează forțe de atracție (forțe de coeziune) care se echilibrează reciproc (fig. 85). Spre deosebire de acestea, la moleculele din stratul de lichid superficial, forțele de atracție sînt neechilibrate, deoarece forțele care atrag moleculele din direcția fazei gazoase sînt mult mai slabe; rezultanta forțelor neechilibrate de atracție a moleculelor din stratul superficial este îndreptată spre faza lichidă, pe direcția perpendiculară pe suprafață. Cum raza de acțiune a forțelor intermoleculare este de ordinul 10^{-7} cm, înseamnă că stratul superficial neechilibrat este format de 1—3 molecule.

Ca o consecință a prezenței unor forțe de atracție mari îndreptate spre interiorul lichidului, suprafața acestuia se micșorează pînă la o valoare minimă (pentru cantități mici de lichid suprafața devine sferică). Caracterul spontan al micșorării suprafeței lichidelor indică existența unei *energii superficiale libere*.

Pentru a se mări suprafața lichidului trebuie mărită energia superficială, adică trebuie cheltuită energie pentru a scoate molecula din interiorul lichidului spre suprafață. *Lucrul mecanic necesar pentru a mări o suprafață de 1 cm^2 se numește tensiune superficială*. Ea se exprimă în erg/cm^2 sau dyn/cm^1 .

Tensiunea superficială a lichidelor diferă în funcție de natura acestora (volumul molar, polaritatea moleculelor, de proprietatea de a forma legături de hidrogen etc.), adică de mărimea *forțelor de coeziune* ale lichidului și deci de mărimea presiunii interioare (tabela 22).

¹⁾ Termenul de *tensiune superficială* este folosit, impropriu, pentru *energia superficială*. Aceasta reprezintă forța, în dine, care acționează tangențial la suprafața unui lichid pe o linie cu lungimea de 1 cm. Energia superficială și tensiunea superficială sînt egale numeric și dimensional: $\text{dyn/cm} = \text{erg/cm}^2$.

Valorile din tabelă se referă pentru aer ca fază învecinată (forțele de atracție ale moleculelor de gaze pe suprafața unui lichid sînt atît de slabe încît pot fi neglijabile).

Dacă, însă, două lichide nemiscibile vin în contact, atunci tensiunea superficială se micșorează, deoarece forțelor de coeziune li se opun forțele de adeziune dintre cele două specii de molecule. *Forța care, echivalentă tensiunii superficiale, acționează la suprafața de separație între două lichide nemiscibile (sau puțin miscibile) se numește tensiune interfacială* (tabela 23).

Tabela 22

Tensiunea superficială a cîtorva lichide, la 20° C

Substanța	Tensiunea superficială, erg/cm ²	Presiunea interioară, At
Mercur	471,6	40 000
Apă	72,8	11 000
Alcool etilic	22,3	—
Benzen	28,9	2 400
Eter etilic	16,9	1 400

Tabela 23

Tensiunea interfacială a cîtorva lichide față de apă, la 20° C

Substanța	Tensiunea interfacială, erg/cm ²
Mercur	375
Benzen	34,9
Eter etilic	9,7
Alcool etilic	—

Cu cît atracția moleculară dintre cele două lichide este mai mare, cu atît tensiunea interfacială este mai mică; deci, solubilitatea reciprocă a celor două lichide este mai mare. Astfel, benzenul se dizolvă foarte puțin în apă, eterul etilic se dizolvă mai bine. Cînd forțele de adeziune compensează forțele de coeziune ale unuia din lichide, atunci lichidele care formează cele două faze sînt miscibile în orice proporție, de exemplu sistemul apă-alcool etilic.

Fenomenele de tensiune interfacială au deosebită importanță în legătură cu proprietățile emulsiilor, detergenților, spumelor etc.

Tensiunea superficială scade o dată cu creșterea temperaturii, deoarece pe măsură ce crește temperatura, crește energia cinetică a moleculelor, ceea ce înseamnă o slăbire a forțelor de coeziune și posibilitatea mai mare ca moleculele să ajungă la suprafața lichidului; la temperatura critică, tensiunea superficială a lichidelor este nulă (tabela 24).

Tabela 24

Tensiunea superficială a apei la diferite temperaturi

Temperatura °C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	100
Tensiune superficială, erg/cm ²	75,64	74,22	72,75	71,18	69,56	67,91	66,18	64,42	62,61	58,85

Tensiunea superficială a soluțiilor. În cazul soluțiilor lichide, tensiunea lor superficială depinde atît de natura dizolvantului, de temperatură și de cealaltă fază limitrofă, cît și de natura și concentrația substanței dizolvate.

La dizolvare sînt posibile trei cazuri :

Notînd cu γ tensiunea superficială a soluției și cu γ_0 — tensiunea superficială a dizolventului pur, se poate considera :

1) $\gamma = \gamma_0$, substanța dizolvată nu modifică tensiunea superficială a dizolventului ;

2) $\gamma > \gamma_0$, substanța dizolvată mărește tensiunea superficială a dizolventului ;

3) $\gamma < \gamma_0$, substanța dizolvată micșorează tensiunea superficială a dizolventului.

Substanțele dizolvate se numesc, la primele două cazuri, *substanțe superficial inactive*, iar la al treilea caz, *substanțe superficial active*.

Majoritatea electrolitilor sînt substanțe superficial inactive. De exemplu, tensiunea superficială a unei soluții 10 % de H_2SO_4 în apă este 74,1 dyn/cm, a unei soluții 10 % de NaOH în apă este 77,3 dyn/cm, a unei soluții 10 % de NaCl în apă este 75,5 dyn/cm.

Soluțiile substanțelor organice polare se comportă ca substanțe superficial active. Din această categorie fac parte uleiurile, acizii grași, esterii etc. De exemplu, tensiunea superficială a unei soluții 0,5 m de acid butiric în apă este 40,1 dyn/cm ; o soluție 0,06 m de fenol în apă are tensiunea superficială 43,3 dyn/cm.

Comportarea substanțelor polare ca superficial active se datorește structurii lor asimetrice. Ele sînt formate din radicali de hidrocarburi (care sînt nepolari) și grupe polare (OH, COOH, CHO, NH_2 etc.). Aceste substanțe, acumulîndu-se la interfață, moleculele lor polare se orientează după dipolii moleculelor de apă. Interacțiunea care se produce între moleculele substanței superficial active și moleculele apei (denumită *hidrofilie*¹⁾, se manifestă prin o bună solubilitate a acestor lichide în apă.

Moleculele lichidelor organice nepolare, de exemplu pentan, hexan, benzen, avînd structură simetrică, comportarea lor este indiferentă de poziția pe care o au la interfață. Această comportare, denumită *hidrofobie*, explică solubilitatea redusă în apă a substanțelor superficial inactive.

ADSORBȚIA

Sorbția. Dintre fenomenele care au loc la suprafața de separație dintre faze în sisteme eterogene, deosebită importanță prezintă acelea care însoțesc modificările de concentrație ale componentelor.

După cum s-a arătat, moleculele din stratul superficial al unui lichid au forțele de atracție neechilibrate, astfel încît suprafața lichidului este într-o stare de dezechilibrare. Tot așa, și suprafața unui solid are un cîmp rezidual de forțe. De exemplu, pe cînd în interiorul rețelei cristaline a clorurii de sodiu fiecare ion este înconjurat de alți șase ioni cu sarcină opusă, cînd ionul se găsește la suprafața unui cub elementar, el este înconjurat numai de cinci ioni ; cînd se găsește chiar pe muchia cubului, el

¹⁾ v. „Starea coloidală“.

este supus atracției numai a patru ioni cu sarcină contrară, iar dacă ionul este așezat în colțul cubului elementar, atunci este supus atracției a numai trei ioni. Prin urmare, particulele de la suprafață, ale căror forțe de atracție nu sînt complet echilibrate, creează în stratul superficial un cîmp de forțe. De aceea, proprietățile straturilor superficiale ale unei substanțe sînt oarecum diferite de proprietățile straturilor interioare.

Pe măsura creșterii gradului de dispersie a substanței crește suprafața totală și ca urmare proprietățile superficiale se manifestă din ce în ce mai accentuat.

Din cauza cîmpului de forțe existent la suprafață, substanțele au tendința mai mult sau mai puțin accentuată să rețină molecule, atomi sau ioni din mediul înconjurător.

Acumularea la suprafața unei substanțe solide (sau lichide) a unei alte substanțe se numește adsorbție.

Adsorbția nu trebuie confundată cu absorbția. Prin adsorbție se produce o concentrare în exces a unei faze la suprafața de separație între două faze. Dacă, însă, una din faze pătrunde mai mult sau mai puțin uniform în cealaltă fază, fenomenul se numește *absorbție*. Comun ambelor procese este procesul de reținere a unei substanțe de către altă substanță, care se petrece într-un sistem eterogen, la contactul dintre două (sau mai multe) faze. Procesul general se numește *sorbție*.

Substanța pe a cărei suprafață se produce adsorbția se numește de obicei *adsorbant*, iar substanța care se adsoarbe pe suprafață se numește *adsorbat* sau *substanță adsorbită*. În mod corespunzător, la sorbție se deosebește *sorbantul* și *sorbatul*.

Îndepărtarea unei substanțe sorbite de pe (sau din) sorbat se numește desorbție.

Mangalul, gelul de silice, oxidul de aluminiu, oxidul de zinc, unele metale, ca platina, cuprul, nichelul, preparați în mod special, au bune proprietăți adsorbante.

Adsorbția depinde atît de natura adsorbantului, cît și de natura substanței adsorbite. De exemplu, nichelul adsoarbe puternic hidrogenul și numai în mică măsură azotul.

Adsorbția gazelor. *Cantitatea unui gaz adsorbit de un solid crește cu creșterea presiunii și cu scăderea temperaturii.* Variația adsorbției unui gaz cu presiunea la o temperatură constantă poate fi reprezentată grafic; curbele respective se numesc *izoterme de adsorbție* (fig. 110).

În special la temperaturi joase, adsorbția crește repede cu creșterea

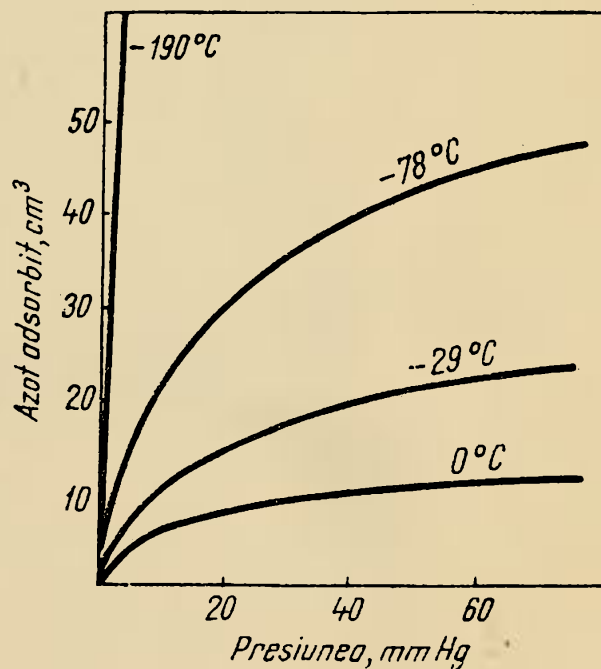


Fig. 110. Izotermele de adsorbție ale azotului pe cărbune, la diferite temperaturi și presiuni.

presiunii. Tot așa, micșorarea temperaturii, la o presiune dată, este însoțită de o creștere simțitoare a adsorbției gazelor. Acest fapt este utilizat la realizarea unui vid într-un recipient : legînd de recipient un vas cu cărbune de lemn răcit puternic, capacitatea de adsorbție a cărbunelui este atît de mare încît poate adsorbi o cantitate de gaz din recipient, realizînd astfel o mare reducere de presiune.

Descrescerea adsorbției cu creșterea temperaturii arată, în conformitate cu principiul lui Le Chatelier, că adsorbția unui gaz este însoțită de o micșorare a entalpiei, adică de dezvoltare de căldură. Căldura eliberată în timpul adsorbției se numește *căldură de adsorbție*.

Variația adsorbției unui gaz cu presiunea, la temperatură constantă, se reprezintă uneori prin relația cunoscută sub denumirea de *izoterma de adsorbție a lui Freundlich* :

$$a = kp^n, \text{ respectiv } \lg a = \lg k + n \lg p,$$

unde a este cantitatea de gaz adsorbit de unitatea de masă (de exemplu 1 g) de adsorbant, la presiunea p , iar k și n sînt constante pentru substanța adsorbită și adsorbant, la temperatura respectivă.

Adsorbția din soluții. Concentrația unei substanțe dizolvate este mai mare la suprafața unui lichid decît în interiorul soluției. Această comportare este exprimată prin relația cunoscută ca *ecuația de adsorbție a lui Gibbs* :

$$\Gamma = \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dc},$$

unde Γ este concentrația în exces a substanței dizolvate pe 1 cm² de suprafață ; c — concentrația soluției diluate ; R — constanta gazelor perfecte ; T — temperatura absolută ; $d\gamma/dc$ — variația tensiunii superficiale a soluției cu concentrația soluției.

Conform acestei ecuații, substanțele care produc o micșorare a tensiunii superficiale a dizolvantului ($d\gamma/dc$ este negativ) vor avea o concentrație mai mare la suprafața soluției decît în interiorul ei (Γ are valoare pozitivă). Substanțele care măresc tensiunea superficială a dizolvantului ($d\gamma/dc$ este pozitiv) vor avea o concentrație mai mică la suprafața soluției decît în interiorul ei (Γ are valoare negativă). Această comportare se numește *adsorbția negativă*.

Prin urmare, se poate considera că o substanță va fi adsorbită din o soluție de un adsorbant solid dacă această substanță reduce tensiunea superficială a dizolvantului. Apa are o tensiune superficială mare, care este micșorată de diferite substanțe dizolvate. Aceste substanțe dizolvate pot fi adsorbite din soluții apoase de către cărbune. Variația adsorbției unei substanțe din soluție în funcție de concentrație se poate reprezenta prin *izoterma de adsorbție a lui Freundlich* în forma :

$$a = kc^n, \text{ respectiv } \lg a = \lg k + n \lg c,$$

unde a este cantitatea de substanță dizolvată adsorbită de unitatea de

masă (de exemplu 1 g) de adsorbant dintr-o soluție de concentrație c , iar k și n sînt constante pentru adsorbantul și substanța adsorbită, la o temperatură anumită.

În fig. 111 se arată izoterma de adsorbție a acidului acetic pe cărbune activ.

Tipuri de adsorbție. După natura interacțiunii care reține substanța adsorbită pe suprafața adsorbantului se deosebesc: *adsorbția van der Waals* sau *adsorbția fizică* și *adsorbția activată* sau *chimiosorbție*. De exemplu, dacă un gaz vine în contact cu suprafața unei substanțe solide se produce o atracție (prin forțe van der Waals) între moleculele de la suprafața solidului și moleculele de gaz,

atracție care este mărită cînd aceste molecule sînt polare. Cum asemenea interacțiuni nu modifică structura internă a moleculelor de gaz fixate (adică distribuția electronilor de valență), fenomenul este o adsorbție fizică.

Acest tip de adsorbție se manifestă mai ales la temperaturi joase. El se caracterizează printr-o căldură de adsorbție mică (5–10 kcal/mol gaz). O altă caracteristică a adsorbției fizice este că, pentru adsorbant, capacitatea de adsorbție depinde mult de ușurința cu care gazul se lichefiază. Pentru exemplificare se indică în tabela 25 volumele de gaze adsorbite de 1 g cărbune la temperatura de 15°C și presiunea de 1 At. Adsorbția fizică este un proces reversibil; la reducerea presiunii are loc o desorbție (după aceeași izotermă de adsorbție).

Tabela 25

Adsorbția unor gaze pe cărbune

Gazul	Punctul de fierbere, °C	Volumul adsorbit, ml
Bioxid de sulf	— 9,9	380
Clor	— 34,5	235
Amoniac	— 33,7	181
Acid clorhidric	— 84,9	72
Bioxid de carbon	—	48
Metan	— 161,3	16,2
Oxid de carbon	— 191,4	9,3
Oxygen	— 182,3	8,2
Azot	— 195,7	8,0
Hidrogen	— 252,7	4,7

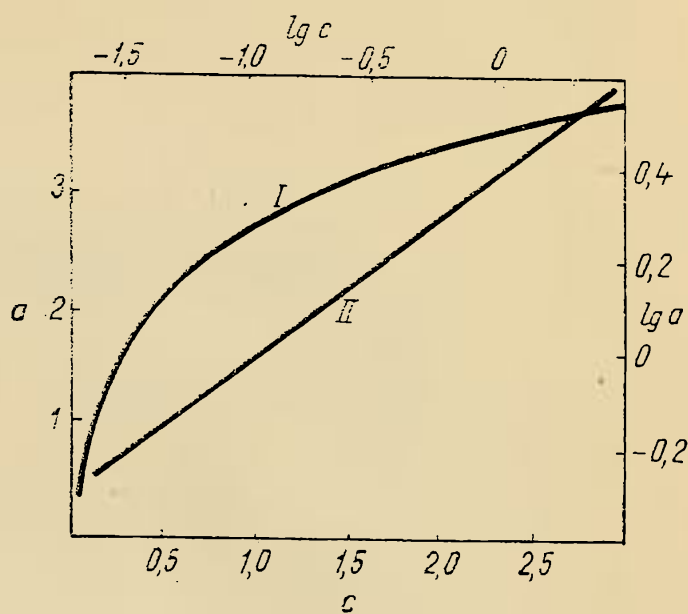


Fig. 111. Izoterma de adsorbție a acidului acetic pe cărbune :

I — variația lui a în funcție de c ; II — variația lui $\lg a$ în funcție de c .

Dacă însă legăturile din moleculele de gaz se modifică, probabil în urma interacțiunii cu suprafața adsorbantului, adică sistemul electronilor de valență a substanței adsorbite se schimbă prin faptul că se formează legături noi în locul celor inițiale, fenomenul este o *adsorbție activată* sau *chimiosorbție*. La chimiosorbție, căldura de adsorbție este mult mai mare decât la adsorbția van der Waals (10–100 kcal/mol).

Chimiosorbția nu este un proces reversibil. Ea are un caracter specific, care depinde de proprietățile chimice ale

adsorbantului și ale gazului adsorbit. De exemplu, adsorbția oxigenului pe cărbune la circa 300°C este o chimiosorbție; dovadă este cedarea lui sub formă de oxizi de carbon. Hidrogenul molecular adsorbit pe suprafața unor metale este mai activ din punct de vedere chimic decât hidrogenul gazos liber, probabil pentru că se găsește în stare de atomi liberi.

Adsorbția fizică și adsorbția chimică constituie cazuri limită; de cele mai multe ori însă nu se poate face o deosebire netă între ele.

Aplicațiile adsorbției. Adsorbția este foarte importantă prin aplicațiile ei. Astfel, ea are rol hotărâtor în cataliza eterogenă, unde substanțele reactante sînt adsorbite pe suprafața catalizatorului. Separarea componentelor dintr-un amestec de gaze se face prin adsorbție pe substanțe superficial active (cărbune activ, gel de silice, pămînturi decolorante etc.). Așa se recuperează dizolvanții volatili sau se obține benzenul din gaze de cocserie.

Dintre domeniile de aplicare a adsorbției se mai menționează reținerea substanțelor toxice cu ajutorul măștilor contra gazelor; purificarea, albierea și limpezirea unor soluții (de exemplu de zahăr, glicerină, ulei, grăsimi) cu ajutorul cărbunilor, argilelor, silicagelului etc.; adsorbția coloranților organici pe fibre; purificarea și dedurizarea apelor cu zeoliți, permuțiți și rășini schimbătoare de ioni; separarea pămînturilor rare și a elementelor transuranice cu ajutorul unor rășini schimbătoare de ioni etc. Principiul cromatografiei se bazează pe adsorbția selectivă a componentelor unui amestec care trebuie separate.

Adsorbția are rol însemnat și la cristalizare. Prima etapă a cristalizării este formarea germenilor; aceștia adsorb apoi ionii sau moleculele corespunzătoare și îi includ în structura cristalină.

Pentru a realiza o adsorbție eficientă, suprafața adsorbantului trebuie să fie cît mai mare; de aceea, adsorbânții buni sînt materialele care au o structură poroasă sau se găsesc în stare fin divizată.

În practică, drept adsorbânți se folosesc gelul de silice (silicagelul), alumina, caolinul, dar mai ales cărbunii activi.

STAREA COLOIDALĂ

Generalități. Inițial, substanțele au fost împărțite în două mari clase : *cristaloizi* și *coloizi*, după viteza cu care soluțiile lor trec prin membrane de pergament. După *T. Graham* (1861), cristaloizii sînt substanțe care pot difuza ușor prin apă, pot trece prin membrane de pergament și au proprietatea de a se depune din soluții sub formă cristalină ; coloizii sînt substanțe care difuzează numai în foarte mică măsură în apă, nu pot trece prin membrane semipermeabile și nu cristalizează din soluții, ci se separă sub formă de precipitate amorfe. Denumirea de coloizi a fost dată acestei din urmă categorii de substanțe, după reprezentantul ei tipic, cleiul (în lb. greacă *kolla* = clei).

Ulterior s-a constatat că distincția între cristaloizi și coloizi nu este rigidă, întrucît se pot obține soluții coloidale din cristaloizi tipici (de exemplu, clorura de sodiu, care în apă formează o soluție reală, cu benzenul formează o soluție coloidală), după cum se pot obține soluții reale din coloizi tipici (de exemplu taninul, care cu apa formează o soluție coloidală, cu alcoolul etilic formează o soluție reală). De asemenea, studii cu raze X au arătat că particule din sisteme coloidale au deseori un caracter pur cristalin.

Prin urmare, nu se pot considera coloizii ca o clasă deosebită de clasa cristaloizilor ; se poate vorbi numai de o *stare coloidală* (sau *coloidă*), ca stare comună, posibilă, pentru toate substanțele și determinată de anumite limite de dimensiuni ale particulelor dispersate, sau de un *sistem coloidal*.

Caracterizarea sistemelor coloidale. Într-o soluție reală, de exemplu de zahăr sau sare în apă, particulele substanței dizolvate au dimensiuni de molecule sau ioni (diametrul particulelor este mai mic de 10^{-7} cm). Suspensiile sau emulsiile conțin, însă, particule atît de mari, încît pot fi observate cu microscopul obișnuit sau chiar cu ochiul liber (diametrul particulelor este mai mare de 10^{-5} cm). Între aceste două limite se găsesc sistemele coloidale. Prin urmare, *starea coloidală se caracterizează prin prezența unor particule care sînt mai mari decît moleculele, însă nu suficient de mari pentru a fi observate cu microscopul sau cu ochiul liber*. De aceea, ca limite

ale dimensiunilor particulelor în stare coloidală se consideră $2 \cdot 10^{-5}$ cm, adică $0,2 \mu$ (limita inferioară a divizibilității microscopice) și $5 \cdot 10^{-7}$ cm, adică $5 m\mu$.

Deși nu există o linie de demarcație între soluțiile reale (moleculare) și soluțiile coloidale, pe de o parte, și între soluțiile coloidale și suspensiile, pe de altă parte, — între aceste tipuri de sisteme fiind tranziții graduale —, totuși sistemele coloidale manifestă anumite proprietăți care le așază într-o categorie aparte.

Proprietățile caracteristice sistemelor coloidale se datoresc faptului că raportul dintre suprafața și volumul particulelor este foarte mare. La soluțiile reale, sistemul este format dintr-o singură fază, deoarece nu există suprafață de separație între particulele substanței dizolvate și dizolvant. La soluțiile coloidale și suspensii, sisteme formate din două faze, pentru fiecare particulă există suprafețe de separație între particulă și lichid. Suprafața totală de separație este cu atât mai mare, cu cât particulele divizate au suprafață totală mai mare, adică dimensiuni mai mici.

Pentru exemplificare, în tabela 26 se arată creșterea suprafeței totale obținute la divizarea unui cub cu latura de 1 cm, în cuburi cu dimensiuni din ce în ce mai mici.

În soluțiile coloidale, la care particulele au dimensiuni cuprinse între $2 \cdot 10^{-5}$ și $5 \cdot 10^{-7}$ cm, interfața particulă/mediu este foarte mare, așa încât proprietățile caracteristice, — ca de exemplu adsorbția —, se manifestă în largă măsură, spre deosebire de suspensii, la care, particulele având dimensiuni relativ mari, deci suprafața totală relativ mică, fenomenele de suprafață abia sînt evidente.

Sisteme disperse. Un sistem dispers este un sistem format din două faze: *faza dispersă*, adică faza care formează particulele distribuite, și *mediul de dispersie*, adică mediul în care particulele sînt distribuite. Sistemele coloidale la care mediul de dispersie este un lichid se numesc *solii*; dacă mediul de dispersie este gazos, sistemele coloidale se mai numesc

Tabela 26

Creșterea suprafeței de separație cu gradul de diviziune

Latura cubului, cm	Numărul cuburilor obținute prin divizare	Suprafața totală a cuburilor rezultate, cm ²
1	1	6
$1 \cdot 10^{-1}$	10^3	$6 \cdot 10$
$1 \cdot 10^{-2}$	10^6	$6 \cdot 10^2$
$1 \cdot 10^{-3}$	10^9	$6 \cdot 10^3$
$1 \cdot 10^{-4}$	10^{12}	$6 \cdot 10^4$
$1 \cdot 10^{-5}$	10^{15}	$6 \cdot 10^5$
$1 \cdot 10^{-6}$	10^{18}	$6 \cdot 10^6$
$1 \cdot 10^{-7}$	10^{21}	$6 \cdot 10^7$
$1 \cdot 10^{-8}$	10^{24}	$6 \cdot 10^8$

Tabela 27

Clasificarea sistemelor coloidale după starea de agregare a fazelor

Mediul de dispersie	Faza dispersă	Denumirea sistemului
Gazos	Lichidă	Ceață
	Solidă	Fum
Lichid	Gazoasă	Spumă
	Lichidă	Emulsie coloidală
	Solidă	Suspensie coloidală
Solid	Gazoasă	Spumă solidă
	Lichidă	Incluziuni de lichide dispersate coloidal
	Solidă	Aliaje

aerosoli. Uneori, mediul de dispersie poate fi și solid. Ținând seamă că și faza dispersă poate fi solidă, lichidă sau gazoasă, înseamnă că există variate tipuri posibile de sisteme coloidale (tabela 27). Dintre aceste tipuri de sisteme coloidale, mai importante sînt cele la care mediul de dispersie este lichid.

Sistemele coloidale la care mediul de dispersie este un lichid și faza dispersă un solid se clasifică în două subgrupe, diferențiate prin raporturile dintre faza dispersă și mediul de dispersie.

Dacă între faza dispersă și mediul de dispersie practic nu se manifestă interacțiuni, solii respectivi se numesc *liofobi*. În cazul cînd mediul de dispersie este apa, ei se numesc *hidrofobi*. Particulele de astfel de soli nu adsorb moleculele fazei lichide în care sînt dispersate. Diferite metale, sulfur, unele sulfuri, clorura sau bromura de argint pot forma soli liofobi.

Dacă între substanța dispersată și mediul de dispersie se manifestă interacțiuni accentuate, solii respectivi se numesc *liofili*. În cazul în care mediul de dispersie este apa, ei se numesc *hidrofili*. Particulele de astfel de soli adsorb moleculele fazei lichide în care sînt dispersate. Bioxidul de siliciu hidratat, sau bioxidul de staniu hidratat, oxidul de fier hidratat etc. formează soluții de coloizi hidrofili. Mai accentuată este această proprietate la guma arabică, gelatină, albumină etc. Particulele dispersate coloid leagă un număr mare de molecule de apă, formînd un fel de înveliș, pe care le rețin chiar la separarea din soluție.

Prepararea soluțiilor coloidale. Soluțiile coloidale se pot obține fie prin *dispersare*, pornind de la substanțe dispersate macroscopic, fie prin *condensare*, pornind de la substanțe dispersate molecular (ioni, atomi sau molecule), adică de la soluții reale.

Un caz special îl prezintă anumite substanțe organice care au molecule foarte mari (macromolecule), cum sînt: albumina, amidonul, cauciucul cleiul etc. Moleculele acestora avînd dimensiunile particulelor coloidale, soluțiile lor, deși cu dispersie moleculară, au proprietăți comune cu ale soluțiilor coloidale.

Metode de dispersie. Un material grosier poate fi divizat prin diferite metode pînă la dimensiunea particulelor coloidale, care rămîn un timp în stare dispersată.

Cea mai importantă și utilizată este metoda *peptizării*. Ea constă în adăugarea unui agent de peptizare (de obicei un electrolit) la un precipitat proaspăt preparat; în modul acesta, interacțiunea între particule slăbește și acestea se pot îndepărta unele de altele trecînd într-un sol. De exemplu, un hidrosol de oxid feric hidratat se obține adăugînd într-un precipitat de oxid feric hidratat, proaspăt preparat, cîteva picături de soluție diluată de hidroxid alcalin.

Pentru *mărunțirea mecanică*, substanța care trebuie dispersată, împreună cu mediul de dispersie (și cu un agent de stabilizare) sînt trecute prin mori coloidale. (Mori coloidale au aplicație în tehnică mai ales pentru obținerea pigmentilor minerali necesari vopselelor cu putere mare de acoperire, pentru prepararea grafitului lubrifiant, a materialelor de umplură pentru cauciuc, hîrtie etc.)

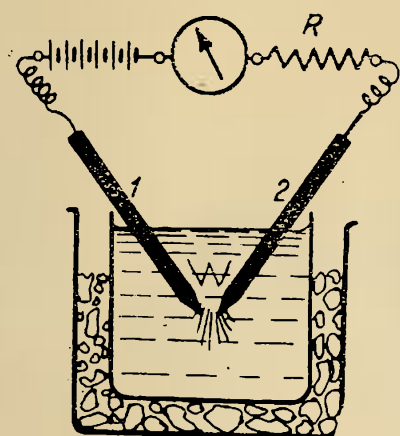


Fig. 112. Schema dispozitivului pentru pulverizarea electrică a metalelor :

1, 2 — electrozi de metal;
R — reostat.

Dispersia electrică (electrodispersia) constă în formarea unui arc electric între doi electrozi din metalul respectiv, introduși sub apă (fig. 112). Datorită temperaturii înalte a arcului electric, metalul este trecut în stare de vapori, care sînt apoi condensați de apă în particule coloidale. În modul acesta se obțin hidrosoli de aur, argint, platină. Metoda modificată poate fi aplicată și la nemetale.

O metodă de dispersare care se aplică în anumite cazuri este metoda *ultrasunetelor* emise de un generator.

Metode de condensare. Agregarea particulelor mai mici (ioni, atomi sau molecule) prezente într-o soluție reală, pînă la obținerea dimensiunilor coloidale se realizează prin diferite metode: unele fizice, de cele mai multe ori, însă, chimice.

Dintre *metodele fizice de condensare*, mai cunoscută este metoda bazată pe *înlocuirea dizolvantului*: mediul de dispersie în care faza dispersă formează o soluție reală este înlocuit cu alt mediu în care substanța ce formează faza dispersă nu mai este solubilă, iar cele două lichide sînt miscibile. Astfel, dacă o soluție alcoolică de cauciuc sau rășină este picurată în apă (în care cauciucul sau rășina nu este solubilă), se obține o soluție lăptoasă suprasaturată, din care se separă particule coloidale de cauciuc (rășină). Prin înlocuirea dizolvantului (alcoolului) cu apa s-a produs o agregare de molecule în particule coloidale.

Formarea de gemeni de cristalizare într-o soluție suprasaturată și creșterea acestora pînă la dimensiunile particulelor coloidale este de asemenea o metodă de condensare.

Metodele chimice de condensare se bazează pe principiul trecerii, printr-o reacție chimică adecvată, a particulelor prezente în soluție inițial sub formă de ioni sau molecule, în particule insolubile de dimensiuni coloidale (în acest caz, însă, trebuie dată atenție condițiilor de lucru, pentru ca creșterea particulelor rezultate să se oprească la o anumită dimensiune).

Astfel, prin *reducerea* unor săruri sau oxizi de metale în soluții se pot obține uneori metalele respective. De exemplu, hidrosolul de aur se obține prin reducerea unei soluții de clorură aurică cu formaldehidă. *Oxidarea* este o altă posibilitate de preparare a unor soluții coloidale. De exemplu, prin oxidarea (cu oxigen sau cu bioxid de sulf) a hidrogenului sulfurat se obține un sol de sulf. *Hidroliza* unor săruri de metale slab electropozitive în soluții apoase duce la formarea de oxizi hidratați. Astfel, picurînd cu atenție o soluție diluată de clorură ferică în apă, la cald, se obține o soluție coloidală de oxid feric hidratat, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾. Și alte reacții de dublu

¹⁾ Cercetări cu raze X au arătat că în soluțiile coloidale ale unor oxizi, ca SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , aceste substanțe se găsesc într-o stare extrem de fin dispersată. Din

schimb pot duce la formarea de soluții coloidale. De exemplu, prin trecerea unui curent de hidrogen sulfurat printr-o soluție de anhidridă arsenioasă (acid arsenios), As_2O_3 , se formează sulfură de arsen coloidală, $\text{As}_2\text{S}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

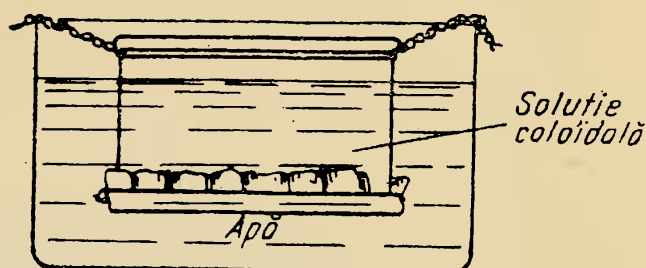


Fig. 113. Dializor.

Separarea dispersiilor coloidale.

Pentru separarea dispersiilor coloidale de soluții reale se folosește mai ales dializa și ultrafiltrarea.

Dializa se aplică la separarea substanțelor pe baza diferenței de difuziune a acestora prin membrane semipermeabile de natură vegetală sau animală. Pentru aceasta, soluția coloidală impurificată cu o substanță dizolvată este introdusă într-un *dializor*, dispozitiv alcătuit în principiu dintr-un cilindru de sticlă, care are drept fund o membrană semipermeabilă. Dacă dializorul se cufundă într-un vas cu apă distilată sau alt dizolvant (fig. 113), moleculele și ionii trec prin membrana dializorului răspîndindu-se în apă, pe cînd particulele coloidale sînt reținute și rămîn în soluția inițială. Viteza de dializă depinde de suprafața membranei dializorului în raport cu cantitatea de soluție supusă dializei, cum și de diferența de concentrație a substanțelor permeabile prin membrană, în cele două părți ale acesteia. De aceea, schimbînd de mai multe ori dizolvantul, substanța dizolvată poate fi practic complet îndepărtată din soluția coloidală.

Aplicarea unui cîmp electric accelerează dializa. Dispersia coloidală impurificată se așază între două membrane semipermeabile; de fiecare parte a acestora se găsește apă pură și cîte un electrod. Prin aplicarea unei forțe electromotoare ionii electrolitului care impurifică dispersia coloidală migrează spre electrozi, prin membrane. În modul acesta, dispersia coloidală este purificată. *Electrodializa* se folosește pentru purificarea biocoloizilor (proteine, polizaharide, enzime, hormoni etc.).

Ultrafiltrarea se folosește nu numai la separarea particulelor coloidale de substanțele dizolvate, ci și la separarea coloizilor între ei. În acest scop se întrebuintează membrane cu diferite mărimi ale porilor, preparate din hîrtie de filtru specială, acoperită cu un strat de colodiu. Ultrafiltrarea are multe aplicații nu numai în cercetările chimiei coloidale, ci și în chimia analitică, în biochimie, biologie, bacteriologie, medicină etc.

Proprietățile optice ale dispersiilor coloidale. Deși particulele coloidale au dimensiuni prea mici ca să fie observate la microscopul obișnuit, prezența lor poate fi pusă în evidență prin mijloacele optice. Spre deosebire de soluțiile reale, care sînt optice „goale” (transparente) cînd sînt străbătute

cauza suprafeței lor mari, particulele rețin atît de puternic apa prin adsorbție (în parte și prin capilaritate), încît nu s-a stabilit dacă conțin și apă legată chimic. De aceea, precipitatele respective au fost numite *oxizi hidratați* și nu *hidroxizi*; ele se notează, de exemplu, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

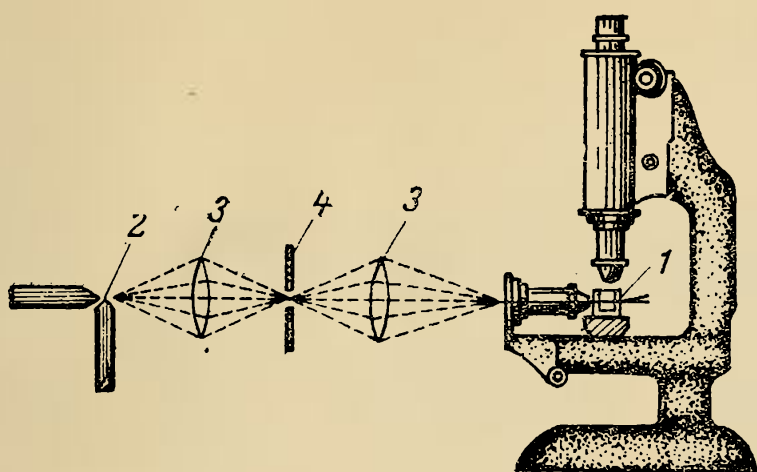


Fig. 114. Schema ultramicroscopului :

1 - cuvă cu soluția de cercetat; 2 - sursă de lumină; 3 - lentilă;
4 - diafragmă.

de un fascicul de lumină, — adică traiectoria luminii nu poate fi observată, — la soluțiile coloidale, când sînt străbătute de un fascicul de lumină, traiectoria acesteia este vizibilă. La baza acestui fenomen optic stă fenomenul de difuziune a luminii, care se datorește difracției razelor de lumină (abatere de la propagarea rectilinie); fiecare piedică în traiectoria luminii devine la rîndul ei sursa unor noi unde secundare.

Faptul că soluțiile coloidale produc difracția luminii indică prezența unor particule de dimensiuni mai mari decît moleculele din soluțiile reale, la care acest fenomen nu se produce. Fenomenul notat pentru prima dată de *M. Faraday* (în 1857) și studiat de *J. Tyndall* (în 1869) este cunoscut sub denumirea de *efectul Tyndal*¹⁾.

Traietoria luminii prin sol, făcută vizibilă ca rezultat al difracției, se numește *fascicul Tyndal*. Deși, în aparență, efectul Tyndall se aseamănă cu fluorescența, fenomenul este diferit: lumina difractată în fasciculul Tyndal este polarizată (pe cînd lumina de fluorescență nu este polarizată), distribuția intensității polarizării depinzînd de mărimea particulelor coloidale.

Deși particulele coloidale, avînd dimensiuni mai mici de $0,2 \mu$, nu pot fi observate la microscopul obișnuit, difracția luminii de către aceste particule este vizibilă în *ultramicroscop*. În modul acesta pot fi detectate particule chiar de $5 m\mu$.

La ultramicroscop, cînd un fascicul de lumină trece lateral (în unghi drept față de direcția microscopului) printr-o celulă așezată în focarul aparatului (fig. 114), cîmpul microscopului apare întunecat dacă în celulă nu sînt prezente particule; dacă celula conține însă o soluție coloidală, particulele acesteia produc difracția luminii, astfel încît fiecare particulă devine vizibilă ca un centru luminos pe un fond întunecat.

Cu ajutorul ultramicroscopului se poate observa și mișcarea browniană.

Rezultate mai bune se obțin cu microscopul electronic, în care imaginea reală mărită este datorită iluminării obiectului cu un fascicul de electroni ce se focalizează prin combinarea unor cîmpuri electrice sau magnetice create cu ajutorul unor electromagneți puternici.

¹⁾ Fenomenul este similar cu apariția traiectoriei unui fascicul de lumină solară care pătrunde într-o cameră întunecată plină cu praf sau cu fum.

Soli liofobi. Cele două tipuri de soli : liofobi și liofili, — respectiv pentru cazul apei ca mediu de dispersie, hidrofobi și hidrofilii, — manifestă diferență în comportarea lor, din care cauză sînt studiate separat.

Electroforeza. Cînd un sol hidrofob este așezat într-un cîmp electric, particulele coloidale, care în mod obișnuit au mișcări dezordonate, se îndreaptă spre unul sau spre altul din electrozi, dovedind astfel că au sarcină electrică în raport cu mediul de dispersie.

Migrarea particulelor coloidale printr-un fluid sub influența unei forțe electromotoare aplicate se numește electroforeză. Solii pozitivi (de exemplu, oxizi și hidroxizi de metale, coloranți bazici) migrează spre catod, iar solii negativi (de exemplu, soli de metale, sulf, sulfuri metalice, coloranți acizi) migrează spre anod.

Viteza de migrare și semnul sarcinii particulelor coloidale pot fi observate cu ultramicroscopul sau prin diferite metode.

În acest scop se poate folosi un dispozitiv în formă de U, prevăzut cu electrozi de platină (fig. 115), în care se introduce un sol, aproximativ pînă la jumătatea tubului, iar deasupra se adaugă apă pură. La aplicarea unei forțe electromotoare, suprafețele de separație sol-lichid pur se deplasează în direcția unuia dintre electrozi. (De exemplu, în cazul unui sol de oxid feric hidratat, deplasarea se produce în direcția anodului).

După deplasarea observată se poate stabili viteza de migrare, respectiv viteza medie a particulelor. *Viteza particulelor, la o cădere de potențial de 1 V/cm, reprezintă mobilitatea electroforetică.* Pentru hidrosoli, mobilitatea electroforetică a particulelor dispersate este de $2-4 \cdot 10^{-4}$ cm/s, deci de același ordin de mărime ca mobilitățile ionilor obișnuiți ($4-8 \cdot 10^{-4}$ cm/s, cu excepția ionilor de hidrogen și hidroxid).

După deplasarea observată se poate stabili și semnul sarcinilor particulelor coloidale.

Sarcina particulelor coloidale. Existența sarcinilor purtate de particulele coloidale este deosebit de importantă pentru stabilitatea solilor liofobi.

S-a observat că urme de electrolit asociate unui sistem coloidal imprimă acestuia sarcină și stabilitate, iar îndepărtarea urmelor unui electrolit (de exemplu prin dializă) dintr-un sol hidrofob cauzează nestabilitatea sistemului : particulele coloidale își măresc dimensiunile și precipită. Astfel, dacă se amestecă o soluție diluată de azotat de argint, AgNO_3 , cu o soluție diluată de iodură de sodiu, NaJ , în mic exces, rezultă un sol de iodură de argint, AgJ , încărcat negativ. Dacă se amestecă însă o soluție diluată de iodură de sodiu cu o soluție diluată de azotat de argint în exces, se obține de asemenea un sol de iodură de argint, dar încărcat pozitiv. La amestecarea unor cantități echivalente de iodură de sodiu și azotat de argint se obține un sol de iodură de argint, care este nestabil și se produce precipitare.

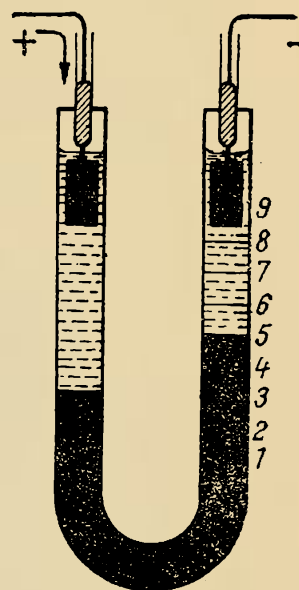


Fig. 115. Măsurarea electroforezei.

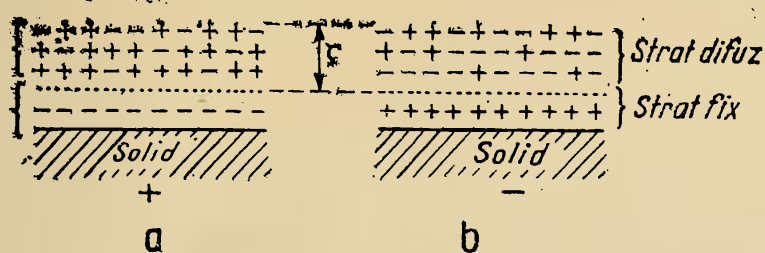


Fig. 116. Reprezentarea stratului dublu electric.

sorbției, pe suprafața lor, a unor ioni ai electrolitului care se găsește în mediul de dispersie.

Potențialul electrocinetic. Particula coloidală este un ansamblu de atomi neutri, sau molecule neutre, al căror număr variază în funcție de gradul de dispersie al solului și de dimensiunile atomilor, respectiv ale moleculelor. La suprafața de separație solid-lichid se formează un *strat dublu electric*, de sarcini pozitive și negative. Acest strat dublu electric este alcătuit dintr-un strat de ioni din soluție, fixați de faza solidă, și un strat mobil, mai difuz, care se extinde în soluție. Sarcina rezultantă a stratului difuz este egală ca mărime, dar de semn opus, cu sarcina rezultantă a stratului fix.

În fig. 116 se reprezintă schematic stratul dublu electric, când stratul fix este pozitiv (a) sau negativ (b). Datorită sarcinilor electrice există o diferență de potențial între linia punctată reprezentând separarea între cele două straturi (fix și difuz) și soluție; această diferență de potențial se

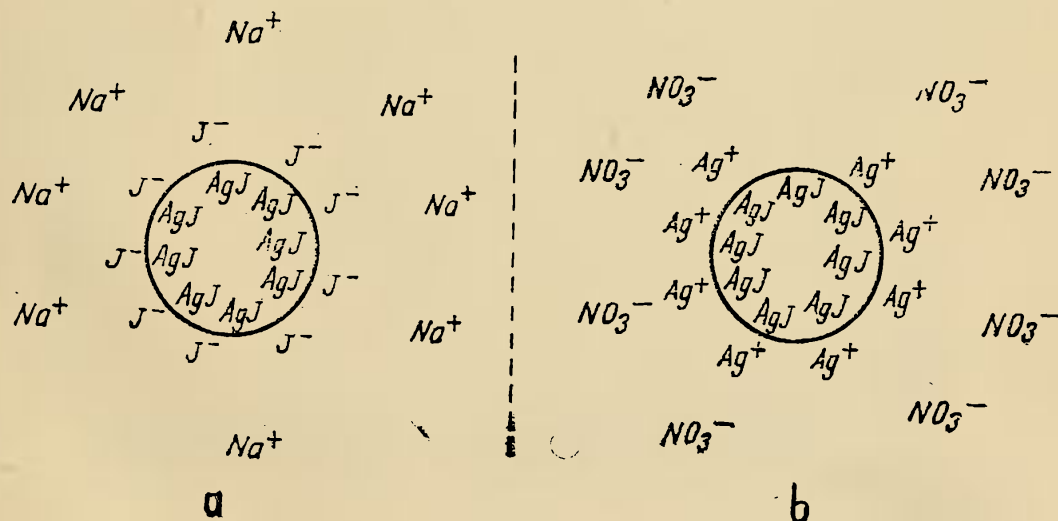


Fig. 117. Sol de iodură de argint: a — sol negativ; b — sol pozitiv.

numește *potențial electrocinetic* sau *potențial zeta* (deoarece se notează cu litera ζ).

La solul de iodură de argint cu sarcină negativă, partea fixă a stratului dublu electric corespunde ionilor J^- adsorbiți de particulă, căreia îi imprimă sarcina, iar partea mobilă este reprezentată prin ionii de sarcină

Prin urmare, prezența unui exces de ioni negativi (J^-) imprimă solului stabilitate și sarcină negativă, iar prezența unui exces de ioni pozitivi (Ag^+) imprimă solului stabilitate și sarcină pozitivă. Sarcinile particulelor coloidale sînt datorite ad-

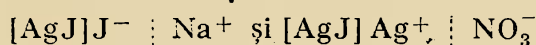
opusă Na^+ rămași în soluție în apropierea particulei coloidale, datorită atracției electrostatice (fig. 117, *a*). La solul de iodură de argint cu sarcina pozitivă, stratul dublu electric este format din stratul fix de ioni Ag^+ adsorbiți de particula coloidală și din stratul mobil, difuz, de ioni NO_3^- rămași în soluție în apropierea particulei coloidale (fig. 117, *b*).

În mod similar se pot prepara diferiți soli cu sarcină pozitivă sau negativă, după natura excesului de ioni. Astfel, un sol de oxid feric hidratat $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, obținut din soluții diluate de FeCl_3 și NaOH , este pozitiv dacă în exces sînt ioni Fe^{3+} , sau negativ, dacă în exces sînt ioni OH^- ; stratul difuz de ioni din apropierea particulei coloidale este reprezentat de ioni Cl^- , respectiv de ioni Na^+ .

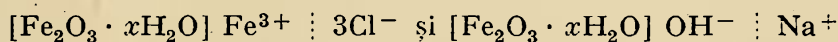
În general, sarcina electrică a particulelor coloidale liofobe într-un sol apos depinde de natura chimică a acestora, cum și a ionilor din soluție. Ca urmare rezultă o adsorbție preferențială a unui anumit ion. Ionii fixați, adsorbiți de particule, imprimă stabilitate solului.

Datorită repulsiei electrostatice între particule cu aceeași sarcină, particulele coloidale nu se pot apropia și alipi producînd coagularea solului. Așa se explică de ce îndepărtarea urmelor de electrolit duce la nestabilitatea sistemului coloidal.

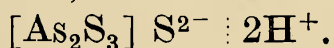
Ținînd seamă de existența stratului dublu electric, solii liofobi se notează, de exemplu :



unde linia punctată indică, cu aproximație, limita între partea fixă, adsorbită, și partea mobilă, difuză, a stratului dublu electric. Tot așa, solul de oxid feric hidratat se notează :



sau solul negativ de sulfură de arsen, rezultat prin trecerea unui curent de hidrogen sulfurat printr-o soluție diluată a unui compus al arsenului, se notează :



Coagularea suspensiilor coloidale. După cum s-a arătat, existența sarcinilor electrice ale particulelor coloidale are importanță fundamentală pentru stabilitatea sistemului coloidal. Cînd sarcinile particulelor scad ca valoare sau sînt neutralizate, particulele se pot ciocni și uni, adică gradul de dispersie al sistemului se micșorează. De aceea, deși pentru stabilitatea unui sol sînt necesare urme de electroliti, cantități mari de electroliti pot cauza alipirea particulelor coloidale. Fenomenul, denumit *coagulare*, este influențat de semnul și valența ionilor din electrolit. Astfel, s-a constatat că :

— ionul care produce coagularea unui sol are sarcina de semn opus celeia a particulei coloidale ;

— influența asupra coagulării este cu atît mai mare cu cît valența ionului este mai mare.

De exemplu, pentru coagularea unui sol pozitiv de oxid feric hidratat este necesară o concentrație minimă de KCl în 103 mmol/l ; în K_2SO_4 de 0,219 mmol/l, iar în $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ de 0,096 mmol/l. (În primul caz, anionul are valența 1, în al doilea caz, valența 2, iar în al treilea caz, valența 3.)

Tot așa, pentru ca un sol negativ de sulfură de arsen să precipite, concentrația necesară minimă de NaCl este 51 mmol/l, de BaCl_2 este 0,69 mmol/l, iar de AlCl_3 este 0,093 mmol/l. (Valența cationului este 1, respectiv 2, respectiv 3.) Coagularea se datorește modificării potențialului ζ al stratului dublu electric (ale cărui valori critice, la soli, sînt cuprinse între 0,02 și 0,03 V). Prezența unor ioni de semn opus semnului particulelor coloidale micșorează potențialul ζ sub valoarea critică; ca urmare, respingerea electrostatică dintre particule este redusă atît de mult, încît se produce ciocnirea particulelor, respectiv coagularea. Se înțelege că un ion polivalent va micșora potențialul ζ într-o măsură mai mare decît un ion monovalent.

Coloizi de protecție. Unii coloizi liofili, adăugați în anumite cantități la solii liofobi, conferă acestora o mai mare stabilitate la acțiunea precipitantă a unui electrolit; solul liofil a devenit un *coloid de protecție*. De exemplu, dacă într-un hidrosol roșu de aur, încărcat negativ, se adaugă o soluție de clorură de sodiu, culoarea solului trece în violet și apoi se separă particule de aur. Dacă se adaugă însă în prealabil hidrosolului de aur o soluție de gelatină, atunci nu se mai observă o schimbare de culoare datorită modificării dimensiunilor particulelor coloidale.

Acțiunea protectoare se explică prin o interacțiune între particulele substanțelor de protecție și a celor protejate; particula solului liofob adsoarbe pe suprafața lui un număr mare de particule mai mici de sol liofil și capătă astfel caracter liofil. În modul acesta, particulele solului liofob nu mai vin în contact între ele.

Coloizii de protecție au mare importanță. Astfel, proteinele organismului uman au rol de coloizi de protecție asupra carbonaților și fosfaților care se găsesc în sînge în stare coloidală, cum și asupra sărurilor acidului uric sau a altor substanțe, împiedicînd precipitarea lor. În industria farmaceutică și a coloranților se protejează multe soluții coloidale prin adăosuri de coloizi de protecție. În industria alimentară, cristalizarea zahărului este împiedicată de un adaos de gelatină.

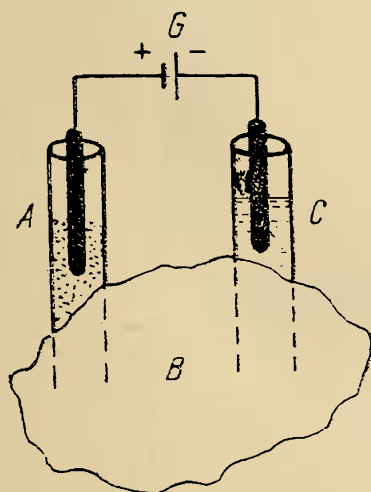


Fig. 118. Producerea concomitentă a electroozei și electroforezei :

A – tub de sticlă cu anodul ; B – bloc de argilă ; C – tub de sticlă cu catodul ; G – sursă de curent continuu.

Electroosmoza. Dacă se aplică o forță electromotoare între doi electrozi așezați de fiecare parte a unei diafragme introduse în apă (sau în alt lichid) se observă după un timp, cum nivelul lichidului, — inițial egal de ambele părți ale diafragmei, — crește în una din părți, dovedind că o parte din apă a străbătut membrana poroasă. *Trecerea unui lichid printr-o membrană sau corp poros sub influența unui câmp electric aplicat se numește electroosmoză.*

Diafragma poroasă este o masă cu capilare foarte fine; la aplicarea unui câmp electric se deplasează prin capilare numai lichidul împreună cu stratul difuz din faza lichidă (dar nu particulele cu straturile fixe). Direcția de deplasare spre elec-

trod depinde de sarcina părții difuze din stratul dublu electric. În cazul apei relativ pure, sensul curgerii este spre catod.

Electroosmoza este un fenomen electrocinetic, ca și electroforeza. Punerea în evidență a acestor două fenomene concomitent se poate face folosind o masă de argilă umedă în care se introduc doi electrozi în tuburi de sticlă (fig. 118). Aplicînd o tensiune de curent electric continuu la capetele electrozilor se observă că, după un timp oarecare, nivelul apei din tubul care înconjoară electrodul negativ se ridică (*electroosmoză*), iar în tubul care înconjoară electrodul pozitiv se adună particule fine de argilă (*electroforeză*).

Soli liofili. Solii liofili, — care au ca reprezentanți și substanțe cu importanță biologică, cum sînt proteinele și amidonul, — manifestă proprietăți specifice diferite de ale solilor liofobi.

Viscozitatea. Una din proprietățile caracteristice solilor liofili este viscozitatea lor mare. Aceasta se datorește volumului mare al fazei disperse, din cauza solvării (hidratării) extensive a particulelor. Dimensiunile relativ mari ale particulelor coloidale și numărul relativ redus de molecule libere ale mediului de dispersie (apa) duc la o creștere a viscozității.

Electroforeza. Solii liofili migrează de asemenea în cîmp electric, dar direcția deplasării variază de cele mai multe ori cu *pH*-ul mediului. Această comportare se manifestă în mod deosebit la proteine, care au caracter *amfolit*.

Proteinele sînt macromolecule formate prin condensarea unor amino-acizi. Acestea sînt substanțe care conțin în moleculă atît grupe bazice, $-\text{NH}_2$, cît și grupe acide, $-\text{COOH}$, adică au formula generală $\text{NH}_2-\text{R}-\text{COOH}$. Cum însă, cele două grupe se neutralizează reciproc, se atribuie amino-acizilor structura unor ioni bipolari $\text{H}_3\text{N}^+-\text{R}-\text{COO}^-$.

La o anumită concentrație în ioni de hidrogen, caracterul acid al amfolitului este egal cu caracterul lui bazic; la această concentrație în ioni de hidrogen, numită *punct izoelectric*, soluția de amino-acid, respectiv de proteină, are valori minime pentru conductibilitate, presiune osmotică și viscozitate. Punctul izoelectric variază cu natura substanței.

În mediu acid, particulele de proteine migrează spre catod, iar în mediu bazic migrează spre anod; la punctul izoelectric nu se produce nici o migrare.

Faptul că diferite proteine au diferite mobilități electroforetice la același *pH* folosește la identificarea și chiar separarea proteinelor dintr-un amestec.

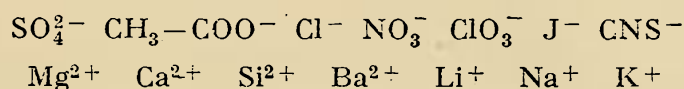
Stabilitatea solilor liofili. Spre deosebire de solii liofobi, adăugarea unui mic exces de electrolit nu influențează stabilitatea solilor liofili. O micșorare a potențialului ζ nu produce coagularea; există chiar soli stabili la punctul lor izoelectric, cînd potențialul ζ este nul.

Stabilitatea unui sol liofil este determinată de stratul de molecule de apă (hidratarea) și de sarcina electrică. Astfel, s-a observat că dacă se adaugă la un sol de gelatină sau de agar-agar o cantitate mai mare de alcool sau de acetonă, viscozitatea solului scade, efectul Tyndall este mai intens și solul poate fi precipitat prin adăugarea unei cantități mici de electrolit. Prin urmare, solul liofil manifestă proprietăți de sol liofob. Acest

fenomen se atribuie faptului că alcoolul sau acetona se combină cu apa și poate produce o deshidratare a particulelor liofile. Din această cauză, stabilitatea particulelor coloidale depinde de sarcina lor electrică și un adaos de ioni cu sarcină opusă poate precipita solul.

Prin adăugarea unei cantități mari de electrolit la un sol liofil se poate coagula substanța dispersată, efect denumit *salifiere*. El este atribuit deshidratării particulelor dispersate de către ionii sării adăugate.

Efectul de salifiere a unei sări depinde de natura ionilor ei. Așezând ionii în ordinea descreșterii capacității lor de a precipita o substanță liofilă din soluția coloidală s-au obținut *serii liotrope* atât pentru anioni cât și pentru cationi :



S-a constatat că dacă se îndepărtează (de exemplu, prin dializă) electrolitul care a cauzat salifierea unui sol liofil, se obține din nou acest sol (comportare pe care solii liofobi nu o manifestă).

Gelurile. Gelurile sînt mase semisolide (semirigide) provenite prin coagularea unui sol care includ tot lichidul prezent în sol.

După proprietățile lor, gelurile pot fi : *elastice* și *neelastice*. Exemple de geluri elastice sînt : gelul obținut prin răcirea unui sol liofil de gelatină, preparat la cald, sau gelul obținut prin răcirea unui sol mai concentrat de amidon ; soluțiile de săpunuri pot produce de asemenea geluri elastice. Un exemplu tipic de gel neelastic este gelul de silice (silicagelul) rezultat prin tratarea unei soluții de silicat de sodiu cu acid clorhidric.

Gelurile elastice, prin deshidratare trec într-un solid elastic, din care prin rehidratare se pot obține din nou geluri. Acest proces reversibil poate fi repetat de multe ori. Gelurile neelastice, în timpul deshidratării își pierd elasticitatea lor și capătă aspect sticlos sau se transformă în pulbere.

Dacă un gel elastic aproape uscat, după ce a fost rehidratat prin menținerea în atmosferă de vapori de apă, este introdus apoi în apă, el poate absorbi cantități mari de apă mărindu-și considerabil volumul, adică umflîndu-se. Acest fenomen se numește *îmbibare*. Îmbibarea are caracter selectiv ; de exemplu, un gel de gelatină se poate îmbiba cu apă, dar nu cu alcool. Gelurile neelastice nu prezintă fenomenul de îmbibare deși, dacă sînt incomplet uscate, ele mai pot absorbi cantități apreciabile de lichid. Acest lichid intră însă în porii gelului ; pereții porilor fiind rigizi, volumul gelului nu se modifică. La gelurile neelastice absorbția lichidelor este neselectivă ; astfel, gelul de silice poate absorbi atât apă, cât și alcool.

Faptul că trecerea de la un sol la un gel, și invers, se produce gradat, mai ales în cazul gelurilor elastice, este o dovadă că structura solului și a gelului nu diferă esențial.

Emulsii. Emulsiile sînt formate din picături de lichid dispersate în alt lichid. Picăturile dispersate au un diametru de 0,1—1 μ . Un exemplu de emulsie este laptele, care este alcătuit din picături mici de grăsime lichidă în mediu apos.

Prin agitarea unui ulei cu apă se poate obține de asemenea o emulsie. Dacă uleiul este faza dispersă (picăturile) și apa mediul de dispersie, emulsia este de *tipul ulei în apă*, iar dacă apa este faza dispersă (picăturile) și uleiul mediul de dispersie, emulsia este de *tipul apă în ulei*.

Emulsiile sînt în general nestabile dacă nu este prezent un agent de stabilizare, și anume un *emulgator*.

Există diferite categorii de emulgatori. Cei mai obișnuiți sînt *detergenții*. Din această categorie fac parte săpunurile și acizii sulfonici cu catenă lungă.

O altă categorie de emulgatori o formează unele substanțe liofile; de exemplu, căzeina este o proteină care are un rol de emulgator în lapte.

A treia categorie de emulgatori o reprezintă unele substanțe insolubile sub formă de pulbere; de exemplu, sulfatii bazici de fier sau de cupru, carbonatul de calciu, caolinul etc. stabilizează emulsiile de ulei în apă.

Acțiunea de stabilizare a emulsiilor de către săpunuri sau detergenți se explică prin structura acestora. Detergentul, fiind alcătuit dintr-o catenă hidrocarbonată (hidrofobă) și o grupă polară, de exemplu HSO_3^- (hidrofilă), cînd este introdus într-un sistem ulei în apă, grupa polară se leagă de apă, iar catena hidrocarbonat se leagă de ulei. Dacă emulgatorul are o atracție mai mare pentru apă decît pentru ulei, tensiunea interfacială apă-emulgator este mică; ca urmare, emulsia de tip ulei în apă devine stabilă. Asemenea acțiune au, de exemplu, săpunurile de metale alcaline. Dacă însă emulgatorul are o atracție mai mare pentru ulei decît pentru apă, atunci tensiunea interfacială ulei-emulgator este redusă; ca urmare, emulsia de tip apă în ulei devine stabilă. Asemenea acțiune o au, de exemplu, săpunurile de calciu, magneziu sau de alte metale cu valență superioară.

Emulsiile pot fi „sparte”, adică transformate în două straturi separate de lichid, proces numit *dezemulsionare*. Există diferite posibilități pentru spargerea emulsiilor:

- dezemulsionarea cu ajutorul unor agenți chimici (de exemplu transformarea unui săpun prin tratare cu un acid mineral în acidul gras corespunzător, care nu mai are proprietăți de emulgator);

- stratificarea emulsiei prin repaus sau centrifugare (de exemplu centrifugarea laptelui pentru separarea untului);

- spargerea emulsiilor prin acțiunea unui cîmp electric de înaltă tensiune (aplicat, de exemplu, pentru spargerea unor emulsii petrol-apă);

- spargerea emulsiilor prin încălzire sau răcire.

Emulsiile au rol important în tehnică și în viața de toate zilele. Astfel, îmbogățirea minereurilor se face de obicei prin flotație cu ulei¹⁾. Multe rășini sintetice se obțin prin procese de polimerizare în emulsie. Cauciucul natural se obține în urma separării din suspensia lui, latexul. Diferite vopsele, o serie de insecticide, unele medicamente, sînt preparate sub formă de emulsii. Sîngele și laptele sînt complexe de soluții și emulsii stabilizate cu ajutorul unor proteine.

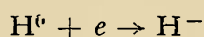
¹⁾ v. „Metale”.

HIDROGENUL, H

Hidrogenul este primul element din sistemul periodic. El are atomul format din nucleu (proton) și un singur electron în stratul $n = 1$. Configurația electronică a atomului de hidrogen este $1s^1$.

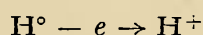
Datorită proprietăților lui, hidrogenul se apropie de elementele grupei a VII-a principale, dar și într-o măsură, de cele ale grupei I principale. În adevăr, la hidrogen se pot observa două tendințe :

a) *Tendința de a accepta un electron*, pentru a dobândi configurația atomului de heliu :



Afinitatea pentru electron este mică (0,715 eV). Ionul de *hidrură*, H^- , apare în hidrurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, combinații care, ca și combinațiile acestor metale cu halogenii, au caracter de sare, hidrogenul fiind componenta electronegativă.

b) *Tendința de a ceda electronul*, trecînd într-un ion pozitiv, un proton :

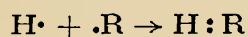


Ionul pozitiv de hidrogen fiind un nucleu fără electroni, posedă un volum incomparabil mai mic decît alți ioni pozitivi. (Diametrul protonului este 0,00001 Å, pe cînd cel al altor ioni pozitivi variază între 0,2 și 3,3 Å). Prin aceasta, hidrogenul se deosebește de toate celelalte elemente.

Protonul nu apare liber nici în o reacție chimică ¹⁾. Potențialul de ionizare a atomului de hidrogen fiind foarte mare (13,5 eV), nu există reacție chimică în care se poate degaja suficientă energie pentru ionizarea atomului de hidrogen. De aceea, *ionul de hidrogen există numai legat coordinativ* de alte molecule.

Așa, de exemplu, se leagă de atomul de oxigen din molecula de apă, formînd un ion de hidroniu (H_3O^+) (v. „Legături coordinative“).

Hidrogenul manifestă și tendința de a se lega *covalent*:



¹⁾ Protonul în stare liberă există numai ca particulă în gaze (v. „Radioactivitatea artificială“.)

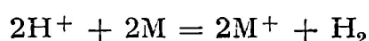
Sub această formă, hidrogenul se găsește legat de majoritatea nemetalelor : HCl , H_2O , H_2S , NH_3 , CH_4 etc.

De asemenea trebuie reamintită proprietatea hidrogenului de a forma *legături (punți)* de hidrogen.

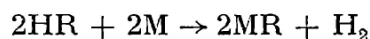
Răspîndire în natură. În stare liberă, hidrogenul este foarte puțin răspîndit în natură; în atmosferă, în apropierea pămîntului se găsește doar sub formă de urme ($5 \cdot 10^{-5}\%$). Uneori se mai găsește, în amestec cu alte gaze, în emanațiile vulcanice. S-au identificat cantități mari de hidrogen în jurul soarelui și al altor aștri.

Sub formă combinată, hidrogenul este însă foarte răspîndit în natură, el fiind componenta apei și a majorității compușilor organici.

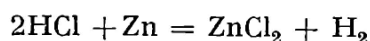
Preparare. În *laborator*, hidrogenul se obține din diferite combinații prin reacție de substituție cu un metal :



a) Din *acizi*. Notînd acidul sub formula generală HR , reacția este :

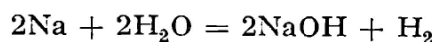


Ca acid se folosesc acidul clorhidric sau acidul sulfuric diluat, iar ca metal, zincul sau fierul :



Prepararea se face de obicei în aparatul Kipp (fig. 119).

b) Din *apă*. Sodiul sau potasiul reacționează cu apa la temperatura obișnuită; rezultă hidroxid de sodiu, NaOH , sau de potasiu, KOH , și hidrogen :



Acțiunea acestor metale asupra apei este atît de energică încît hidrogenul care se formează se aprinde din cauza temperaturii ridicate și arde cu flacără colorată (în galben, în cazul sodiului, în violet, în cazul potasiului).

Și alte metale reacționează cu apa cu formare de hidrogen, dar în condiții diferite de temperatură după reactivitatea metalului. De exemplu, cu magneziu reacția începe de la 70°C .

c) Din *hidruri metalice*. Hidrogenul poate fi obținut și prin reacția unei hidruri metalice cu apa :

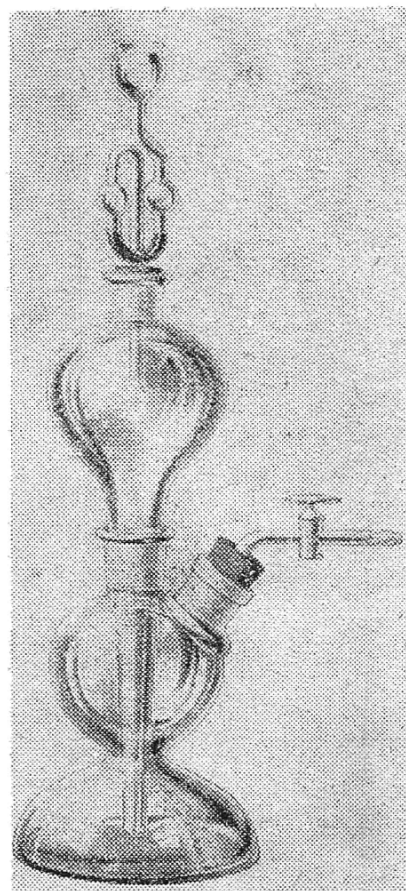
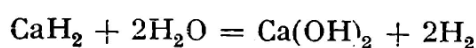
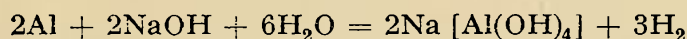
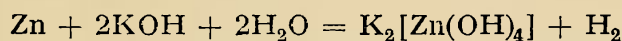


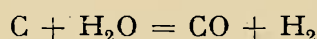
Fig. 119. Aparat Kipp.

d) Din *hidroxizi alcalini*. Unele metale, cum este zincul sau aluminiul, care nu descompun apa la temperatura obișnuită, acționează asupra apei alcalinizate cu baze tari :

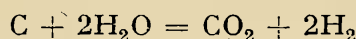


În *industrie*, hidrogenul se prepară prin următoarele metode :

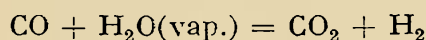
a) *Acțiunea vaporilor de apă asupra cărbunelui la temperatură înaltă*. Prin trecerea vaporilor de apă peste cărbune (cocs) încălzit, la o temperatură mai mare decât 1 000°C, se obține un amestec de hidrogen și oxid de carbon, numit *gaz de apă* :



În timpul reacției se formează și bioxid de carbon :

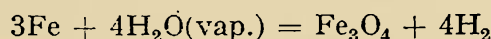


Hidrogenul poate fi separat din acest amestec, fie prin lichefiere parțială (oxidul de carbon lichefiindu-se la -190°C , hidrogenul rămîne în stare gazoasă), fie trecînd gazul de apă în amestec cu vapori de apă peste un catalizator, la temperatură de circa 400°C , cînd are loc transformarea oxidului de carbon în bioxid de carbon :

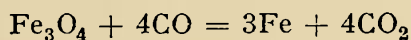


care se îndepărtează apoi prin spălare cu apă sub presiune, sau cu leșie alcalină.

b) *Acțiunea vaporilor de apă asupra fierului încălzit la roșu* :



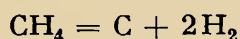
Din oxidul de fier format se poate obține din nou fierul, trecînd peste oxidul de fier un curent de oxid de carbon (din gaz de apă) :



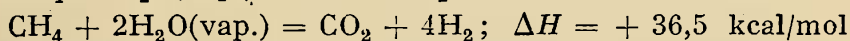
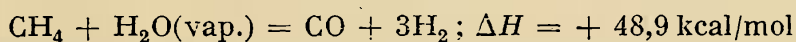
În modul acesta, aceeași cantitate de fier poate fi folosită de repetate ori. Metoda a avut în trecut importanță tehnică.

c) *Electroliza apei*. Procedeul reprezintă o metodă industrială de obținere a hidrogenului concomitent cu a oxigenului. El este economic cînd există curent electric ieftin (centrale hidroelectrice) și oxigenul rezultat concomitent are întrebuințare. Altfel se preferă obținerea hidrogenului ca produs secundar la electroliza unei soluții de clorură de sodiu (pentru fabricarea sodei caustice), așa cum se obține în fabricile de sodă caustică de la noi din țară.

d) *Disocierea termică a unor hidrocarburi*. De exemplu metanul, CH_4 , trecut peste un catalizator, la temperatura de $1\,100^\circ\text{C}$, se descompune :



Operația se numește *cracare*. Pentru a împiedica depunerea pe catalizator a carbonului format, metanului i se adaugă vapori de apă; în acest caz rezultă, pe lângă hidrogen, și oxid sau bioxid de carbon, după cantitatea de apă introdusă :



Oxizii de carbon formați sînt îndepărtați prin diferite metode și hidrogenul rămîne pur.

Acest procedeu este aplicabil în țările unde sînt izvoare bogate de gaze naturale. La noi în țară există instalații pentru obținerea hidrogenului prin această metodă

e) *Din gazele de cocserie*. Gazele de cocserie, obținute la distilarea huilei la circa 1 000°C, conțin un procent mare (circa 50 %) de hidrogen. Separarea lui de celelalte gaze din amestec se poate face prin distilare fracționată la temperaturi joase.

Proprietăți fizice La temperatură obișnuită, hidrogenul este un gaz fără culoare, fără miros și fără gust. El este cel mai ușor dintre toate gazele, fiind de 14,38 ori mai ușor decît aerul. În apă se dizolvă foarte puțin (v. tabela 28).

Tabela 28

Constante fizice ale hidrogenului

Masa atomică : 1,008

Densitatea în raport cu aerul : 0,069 g/cm³

Punctul de lichefiere : — 252,8°C

Punctul de topire : — 257,3°C

Conductibilitatea termică (0°C) : $\lambda = 0,000412 \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{grd}$

Solubilitatea în apă (18°C) : 0,0185 vol/1 vol. apă

Căldura de formare a moleculei H₂ din atomi (0°K) : 102,72 kcal/mol H₂

Distanța între nucleu H—H : 0,75 Å

Momentul electric : 0

Potențialul de ionizare : 13,595 eV. ¹⁾

Afinitatea pentru electron : 0,715 eV

Electronegativitatea (Pauling) : 2,1

¹⁾ Pentru determinarea energiei de ionizare, în kcal/mol, se înmulțește valoarea potențialului de ionizare, în eV, cu factorul de transformare 23,053. Pentru hidrogen, energia de ionizare este 313,4 kcal/mol.

Din cauza masei moleculare mici, hidrogenul are cea mai mare putere de difuziune dintre toate gazele; el străbate cu ușurință membrane poroase.

La temperatură înaltă, hidrogenul poate difuza prin unele metale ca fierul, platina, cum și prin cuarț.

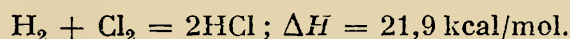
Hidrogenul este caracterizat prin deosebită conductibilitate termică și electrică.

Proprietăți chimice. Hidrogenul este puțin reactiv la temperatura obișnuită. În anumite condiții însă, reacționează cu numeroase substanțe simple și compuse.

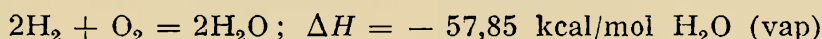
Combinățiile cu substanțe simple. Hidrogenul se combină direct cu halogenii formînd acizi halogenați. Astfel, cu fluorul, cel mai electronegativ element, hidrogenul se combină cu explozie formînd acid fluorhidric :



Cu clorul, se combină sub influența luminii formînd acid clorhidric :



Prin combinarea hidrogenului cu oxigenul se formează apă, reacție însoțită de mare degajare de căldură :

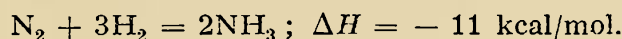


Un amestec de hidrogen și oxigen în proporție volumică $\text{H}_2 : \text{O}_2$ de 2 : 1, aprins cu ajutorul unei scînteii electrice sau al unei flăcări, explodează. Un asemenea amestec se numește *gaz detonant*.

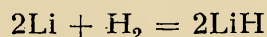
Cu sulful, hidrogenul reacționează încet formînd hidrogen sulfurat :



Combinarea hidrogenului cu azotul se produce numai sub presiune și în prezență de catalizator la temperatură mijlocie (500°C) :



Unele metale se combină, de asemenea, direct cu hidrogenul; de exemplu metalele alcaline :



Combinățiile binare ale hidrogenului se numesc *hidruri*. Există trei categorii de hidruri.

Cu elementele din grupele principale VII, VI, V, IV și unele din grupa a III-a ale sistemului periodic, hidrogenul formează *hidruri volatile* (tabela 29). În aceste combinații el este legat covalent. Energia de combinare a hidrogenului în hidrurile volatile variază după natura elementului. În general, în fiecare grupă combinarea elementelor cu hidrogenul se face cu atît mai greu, cu cît masa lor atomică este mai mare.

Cu metalele din grupele I și II principale din sistemul periodic, hidrogenul formează hidruri cu caracter de sare, *hidruri ionice*, în care hidrogenul formează componentul negativ (ionul de hidrură, H^-). La electroliza hidrurilor ionice topite, hidrogenul se degajă la anod.

Hidrurile unor elemente din grupele II și III principale se găsesc sub formă de asociații de molecule formate prin punți de hidrogen (hidruri polimere).

Cu metalele din grupele secundare ale sistemului periodic, hidrogenul formează *hidruri interstițiale*, în care nu au totdeauna o compoziție stoechiometrică.

Reducerea oxizilor. Afinitatea deosebit de intensă a hidrogenului față de elementele puternic electronegative (F, Cl, O, S) determină acțiunea

reducătoare pe care hidrogenul o exercită asupra combinațiilor acestor elemente. Astfel, aproape toți oxizii metalici pot fi reduși de hidrogen pînă la metalul respectiv, condițiile de temperatură și presiune variind de la caz

Tabela 29

Hidrurile elementelor din grupele principale ale sistemului periodic

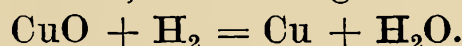
← Crește caracterul salin

→ Crește caracterul acid

I	II	III	IV	V	VI	VII	
LiH	[BeH ₂] _x	(BH ₃) ₂	CH ₄	NH ₃	OH ₂	FH	↑ crește stabilitatea
NaH	[MgH ₂] _x	[AlH ₃] _x	SiH ₄	PH ₃	SH ₂	ClH	
KH	CaH ₂	(GaH ₃) ₂	GeH ₄	AsH ₃	SeH ₂	BrH	
RbH	SrH ₂	[InH ₃] _x	SnH ₄	SbH ₃	TeH ₂	JH	
CsH	BaH ₂	TlH ₃	PbH ₄	BiH ₃	PoH ₂	AtH	

Hidrurile ionice (saline) sînt încadrate; hidrurile covalente (volatile) sînt subliniate

la caz. Cu cît oxizii sînt mai puțin stabili (au căldură de formare mai mică) cu atît sînt mai ușor reduși de hidrogen. De aceea, oxizii metalelor care urmează după hidrogen în seria tensiunilor electrochimice (a căror căldură de formare este mai mică decît căldura de formare a apei), ca de exemplu Ag₂O, HgO, CuO, pot fi reduși de hidrogen:



Ortohidrogenul și parahidrogenul. Hidrogenul molecular obișnuit este un amestec de trei părți ortohidrogen și o parte parahidrogen. La temperaturi mai joase, proporția de parahidrogen este mai mare; de aceea, separarea celor două forme se face la temperatură joasă, iar la 20°K, prin absorbția hidrogenului pe cărbune activ, se obține parahidrogen pur.

Ortohidrogenul și parahidrogenul se deosebesc după sensul de rotație al nucleelor în jurul axelor proprii ale celor doi atomi care formează molecula de hidrogen; la ortohidrogen nucleeele se rotesc în același sens, iar la parahidrogen în sens opus (fig. 120). Acest spin al nucleelor este analog prin caracterul lui cu spinul electronilor; câmpurile magnetice care apar sînt însă mult mai slabe decît câmpurile care apar la spinul electronic.

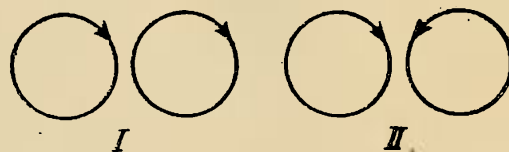
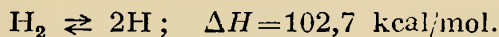


Fig. 120. Ortohidrogen (I) și parahidrogen (II).

Ortohidrogenul și parahidrogenul au aceleași proprietăți chimice, dar se deosebesc prin unele proprietăți fizice, cum sînt căldurile specifice și spectrele.

Hidrogenul atomic. Molecula de hidrogen este stabilă. Ea nu poate fi disociată decît la temperaturi foarte înalte, reacția fiind puternic endotermă :



Se poate obține hidrogen puternic disociat în atomi, de exemplu, trecînd un curent de hidrogen printr-un arc electric format între doi electrozi de wolfram. Deși viteza de recombinare a atomilor de hidrogen în molecule H_2 este foarte mare, totuși existența hidrogenului atomic a fost pusă în evidență. În contact cu un metal, căldura degajată la recombinarea atomilor poate aduce metalul în stare de topire.

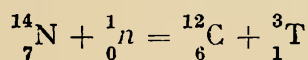
Hidrogenul atomic este mai reactiv decît hidrogenul molecular. El are proprietatea să reducă, chiar la temperatura obișnuită, o serie de oxizi metalici (de exemplu CuO , PbO , Bi_2O_3 , HgO , Ag_2O), sulfuri și halogenuri; cu sulfurul, arsenul și fosforul se combină formînd hidrurile respective; cu oxigenul molecular, la temperatură mai joasă, formează apă oxigenată.

Întrebuințări. Fiind cel mai ușor dintre toate gazele, una dintre primele întrebuințări ale hidrogenului a fost umplerea baloanelor și dirijabilelor. Astăzi, industria chimică folosește cantități mari de hidrogen, mai ales la fabricarea prin sinteză a amoniacului și a acidului clorhidric.

Hidrogenarea a devenit astăzi o metodă curentă pentru prepararea a numeroase produse noi din materii prime existente. Astfel, benzinele de sinteză se obțin prin acțiunea hidrogenului asupra cărbunilor, gudroanelor etc. la temperaturi înalte. Uleiurile vegetale supuse hidrogenării (sub presiune și în prezență de catalizatori) se solidifică; asemenea grăsimi solidificate sînt întrebuințate în alimentație (de exemplu, margarina). Flacăra de hidrogen și oxigen folosește pentru tăierea metalelor chiar sub apă (important pentru construcția podurilor și reparația vapoarelor), cum și la prelucrarea sticlei de cuarț, a platinei și a altor materiale cu punct de topire înalt. Deoarece hidrogenul are o mare putere reducătoare, el este folosit la lipirea metalelor care se oxidează ușor la cald (Pb , Al).

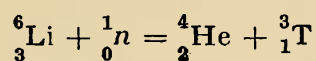
Izotopii hidrogenului. Hidrogenul are trei izotopi ¹⁾: izotopul obișnuit, H , numit *hidrogen ușor* sau *protiu*, al cărui nucleu, H^+ , este protonul; izotopul ${}^2_1\text{H}$, numit *hidrogen greu* sau *deuteriu*, ${}^2_1\text{D}$, al cărui nucleu, D^+ , este deuterionul; izotopul ${}^3_1\text{H}$, numit *tritiu*, ${}^3_1\text{T}$.

Tritiul este prezent în hidrogenul obișnuit în cantități minime, abundența relativă fiind de ordinul $10^{-17} : 1$. Proveniența lui în natură se atribuie reacției nucleare :



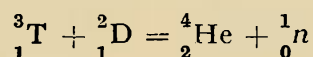
¹⁾ Ca urmare a unor experiențe efectuate cu un accelerator puternic de particule s-a preconizat și existența izotopului ${}^4_1\text{H}$. El ar rezulta din heliu în urma emisiei unui mezon, avînd deci nucleul format din trei neutroni și un proton. Izotopul ${}^4_1\text{H}$ este foarte nestabil (durata de existență este de 10^{-21} s).

Tritiul se obține prin reacții nucleare ca, de exemplu, iradierea litiului cu neutroni lenți (în reactor nuclear) :



sau prin bombardarea beriliului cu deuteroni.

Tritiul este un izotop radioactiv al hidrogenului; prin dezintegrare β^- (timp de înjumătățire 12,4 ani) trece în izotopul de heliu ${}^3_2\text{He}$. Împreună cu deuteriul este folosit în reacțiile de fuziune nucleară, ca de exemplu :



reacție foarte puternic exotermă.

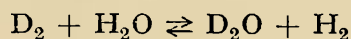
Deuteriul există în hidrogenul obișnuit în proporție de 0,02 %. El se poate obține prin mai multe metode, mai ales din oxidul de deuteriu prin descompunere cu un metal, sau prin electroliză. Proprietățile deuteriului sînt asemănătoare cu cele ale hidrogenului; constantele fizice sînt însă diferite. De exemplu, punctul de fierbere ($\text{H}_2 = -252,7$; $\text{D}_2 = -249,5^\circ\text{C}$) punctul de topire ($\text{H}_2 = -259,2$; $\text{D}_2 = -254,5^\circ\text{C}$), cum și tensiunea de vapori, căldurile latente de topire și de evaporare etc.

Deuteriul reacționează similar hidrogenului formînd compuși echivalenți; reacțiile respective se desfășoară însă mai lent. De exemplu, se combină direct cu halogenii și cu azotul.

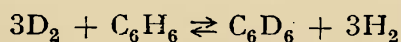
Descoperirea deuteriului a deschis un capitol important în chimie, și anume acela al *substituției izotopice*. În adevăr, există numeroase substanțe hidrogenate, care în anumite condiții pot schimba atomii de hidrogen cu atomi de deuteriu. Astfel, la temperatură înaltă, deuteriul reacționează cu hidrogenul și formează HD prin schimbul izotopic :



El poate înlocui hidrogenul din moleculele de CH_4 , NH_3 , H_2O :



sau de benzen, C_6H_6 , în prezența negrului de platină :



Nucleul deuteriului, *deuteronul*, are întrebuințări ca particulă de dezintegrare în reacții nucleare.

Oxidul de deuteriu, D_2O , cunoscut sub numele de *apă grea*, se găsește în cantități foarte mici în apa obișnuită și se obține prin electroliza îndelungată a apei tratate cu hidroxid de sodiu. Întrucît acest proces este legat de un consum foarte mare de energie electrică, mai ales la început, se supune electrolizei o apă îmbogățită în prealabil în apă grea.

Proprietățile fizice ale apei grele diferă de cele ale apei obișnuite; astfel, are punctul de solidificare $3,82^\circ\text{C}$, punctul de fierbere $101,42^\circ\text{C}$, iar densitatea sa la 20°C este 1,105. Apa grea dizolvă mai greu sărurile, iar reacțiile sînt mai lente decît acele cu apa obișnuită. Ea este toxică pentru viețuitoare.

Dacă se introduc în apă grea combinații ce conțin hidrogen, atunci acesta înlocuiește deuteriul din apa grea, de exemplu :



În modul acesta s-a înlocuit hidrogenul din molecula de acizi halogenați, amoniac, apă oxigenată, apoi hidrogenul din grupele hidroxil ale unor combinații organice (acizi carboxilici, fenoli, alcooli). Asemenea reacții de dublu schimb cu apa grea au fost folosite la stabilirea naturii legăturii atomilor de hidrogen în diferite molecule; de asemenea au adus lămuriri în unele mecanisme de reacții, cum și în unele probleme biologice. Apa grea este folosită și în reactoare nucleare.

COMBINAȚIILE HIDROGENULUI

APA, H_2O

Răspîndire în natură. Apa este una dintre cele mai răspîndite substanțe în natură, mai ales în stare lichidă — formă în care acoperă mai mult de 2/3 din suprafața globului, alcătuiind *apele de suprafață*.

Dacă în atmosfera saturată cu vapori de apă intervine o scădere de temperatură, o parte din vapori se condensează și iau forma de nori, ceață, ploaie, zăpadă, grindină; în timpul nopților răcoroase din anotimpurile călduroase se depune rouă, iar cînd temperatura solului este sub 0°C , se depune brumă. Toate acestea formează *apele meteorice*.

Apele căzute pe pămînt sau rezultate din topirea zăpezilor, în parte umplu din nou lacurile, râurile, fluviile, mările și oceanele, iar în parte străbat prin straturile de pămînt la adîncimi diferite, formînd *apele freatice*. Dacă în calea lor întîlnesc un strat impermeabil, cum ar fi un strat de argilă, ele se adună acolo și formează *apele subterane*.

Dacă apele subterane, circulînd prin diferite straturi, se apropie din nou de suprafață și ies din pămînt, se formează *izvoarele naturale*.

În natură nu există apă chimic pură. Apele naturale conțin dizolvate cantități variate de diferite substanțe. Cînd conțin dizolvate numai cantități mici de săruri se numesc *ape moi*, spre deosebire de apele care conțin dizolvate cantități mari de săruri, mai ales de calciu și magneziu, și care se numesc *ape dure*.

Apa de ploaie este cea mai curată dintre toate apele naturale. Fiind însă în contact prelungit cu aerul, ea conține dizolvate componentele acestuia, cum și diferite impurități din aer, ca : bioxid de carbon, amoniac, acid azotic, iar în regiunile industriale sau ale orașelor mari, bioxid de sulf, hidrogen sulfurat etc.

Apele subterane au compoziția cea mai variată dintre toate apele naturale; cantitatea și natura substanțelor dizolvate depind de natura straturilor de pămînt străbătute și de timpul cît apele au fost în contact cu ele. Apele subterane care conțin dizolvate cantități mai mari de diferite substanțe solide sau gazoase, ajungînd la suprafață formează izvoarele de *ape minerale*.

După natura substanțelor conținute, apele minerale pot fi : acide (cînd conțin mult bioxid de carbon), alcaline (cînd conțin carbonat acid de sodiu), sărate (cînd conțin clorură de sodiu), amare (cînd predomină conținutul de sulfați de magneziu și de sodiu), sulfuroase (cînd conțin sulfuri alcaline), iodurate, arsenicale, feruginoase etc.

Apa din râuri are o compoziție variabilă, după compoziția afluenților. Astfel, afluenții bogați în substanțe minerale dizolvate îi pot mări considerabil procentul de săruri.

Dacă diferite *ape reziauale*, ca cele de la canalele de scurgere, de la tăbăcării, abatoare, fabrici de zahăr, de amidon, de celuloză etc., ce conțin substanțe de natură animală și vegetală, sînt conduse în riuri sau în ape stătătoare, atunci, mai ales vara, are loc un proces de putrefacție. Însă, bacteriile existente în apă pot descompune materiile organice, transformîndu-le în bioxid de carbon și apă, proces cunoscut sub numele de *autopurificarea apei*. Așa se explică de ce apele riurilor mari, deși în ele se varsă apele de canal ale orașelor populate, la o distanță de numai cîțiva kilometri de oraș nu mai conțin impuritățile introduse.

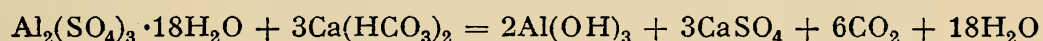
Apa mărilor are un conținut de săruri de 11—25 g/l, iar a oceanelor de 32 — 38 g/l. Concentrația de săruri este cu mult mai mare în mările închise; de exemplu, în cazul Mării Moarte, concentrația sărurilor este atît de mare, încît viața nu poate exista.

O deosebită importanță are apa pentru ființele vii; ea constituie factorul principal al mediului biologic,

Purificarea apelor. După scopul folosirii ei, apa trebuie să îndeplinească anumite condiții de puritate.

Apa potabilă. Pentru a fi bună de băut, apa trebuie să fie limpede, incoloră, fără miros, să aibă temperatura de 7—11°C, să fie lipsită de substanțe în putrefacție și de bacterii patogene; trebuie să conțină însă dizolvate cantități mici de săruri, mai ales de clorură de sodiu și carbonat acid de sodiu (pînă la circa 600 mg/l) și să fie aerisită, adică să conțină oxigen. (Apa chimic pură, pe lîngă gustul neplăcut, are și o acțiune dăunătoare asupra organismului.) Cele mai bune ape potabile sînt ale izvoarelor de la munte, pentru că sînt bine aerisite și lipsite de impurități. Deoarece cele mai multe orașe sînt însă alimentate cu apă de rîu, aceasta trebuie în prealabil purificată. Există diferite procedee de purificare.

Sedimentarea se face pentru depunerea prin decantare a impurităților în suspensie. Particulele fine, care nu se separă direct prin sedimentare, sînt precipitate, în mare măsură, prin introducerea de „coagulanți“, cum sînt sărurile de aluminiu, de fier, de cupru, gelul de silice, argila feruginoasă tratată în prealabil cu acid sulfuric etc. De exemplu, sulfatul de aluminiu, în prezența carbonatului acid de calciu din apă, trece în hidroxid de aluminiu:



care, fiind gelatinos antrenează în căderea sa particulele de impurități în suspensie.

Apa decantată după sedimentare este trecută la filtrare.

Filtrarea se face trecînd apele prin straturi de pietriș și nisip, care rețin aproape toate impuritățile.

Microorganismele vii, reținute într-un strat fin la suprafața nisipului, formează cu timpul așa-numita *membrană biologică*, care reține apoi impuritățile cele mai fine și mai ales microorganismele din apă.

Sterilizarea are drept scop purificarea apei din punct de vedere biologic, adică îndepărtarea completă a germenilor patogeni și reducerea conținutului de bacterii. Aceasta se poate face prin tratare cu clor (0,1 — 0,3 g Cl/m³ apă), ozon sau iradiere cu raze ultraviolete.

Apele industriale. Prin ape industriale se înțeleg apele destinate diferitelor exploatare industriale: pentru alimentarea cazanelor de abur, pentru răcirea mașinilor, pentru încălzire, cum și pentru diferite procese de fabricație.

Dintre toate apele folosite în diferite industrii, îndeosebi apele necesare alimentării cazanelor de abur trebuie să îndeplinească anumite condiții de puritate. Acizii liberi din apă, de exemplu acidul carbonic provenit prin descompunerea carbonaților acizi de calciu și de magneziu sau acidul clorhidric format prin reacția clorurii de magneziu cu apa, oxigenul

dizolvat, ca și rămășițele de uleiuri și alte substanțe, atacă pereții cazanelor. De asemenea, apa de alimentare nu trebuie să fie dură ca să nu depună piatră.

Piatra de cazan este formată din substanțele minerale greu solubile din apă, mai ales carbonați de calciu și de magneziu și sulfat de calciu, care, în timpul vaporizării apei din cazane, se depun pe pereții acestora sub forma unor incrustații. Piatra depusă împiedică transmiterea căldurii și de aceea mărește consumul de combustibil necesar vaporizării apei. (De exemplu, un strat de piatră de cazan de 3 mm grosime necesită un consum de combustibil mărit cu 20 %.) De asemenea, încălzirea cazanului nemai-fiind uniformă, pereții nu se dilată uniform, ceea ce poate provoca fisuri sau chiar explozia cazanului.

De aceea, înainte de intrarea apei în cazan se înlătură din ea substanțele care formează piatra. Această operație, numită *dedurizare*, se poate realiza prin diferite procedee (v. „Calciul”).

Și apa folosită în alte industrii trebuie să îndeplinească anumite condiții de puritate, care depind de specificul industriei în care este utilizată. Astfel, de exemplu, apa necesară la prepararea amoniacului sau a acidului clorhidric trebuie să fie perfect pură; apa întrebuințată în industria zahărului trebuie să îndeplinească condițiile unei ape potabile, iar duritatea ei să fie cât mai mică, deoarece conținutul de săruri înrăutățește procesul de cristalizare a zahărului; la fabricarea berii, calitatea apei folosite are o importanță deosebită, deoarece determină gustul berii; în spălătoriile textile trebuie folosite ape cu duritate foarte scăzută, deoarece sărurile de calciu și magneziu, la spălare cu săpun, formează săpunuri insolubile în apă, care murdăresc țesăturile etc.

Purificarea apei se face prin diferite procedee.

Distilarea, care are drept scop îndepărtarea substanțelor dizolvate, constă în fierberea apei urmată de condensarea vaporilor.

În laborator, distilarea se face într-un balon de sticlă prevăzut cu un tub lateral introdus într-un refrigerent (fig. 121). Apa distilată se colectează într-un vas, iar impuritățile rămân în balonul de distilare. Pentru distilarea unor cantități mai mari de apă se folosește distilatorul, un cazan metalic, al cărui capac este în legătură cu un tub în spirală așezat într-un vas răcoritor prin care circulă apă rece. Vaporii formați în cazan se condensează în tubul-spirală, iar apa rezultată este colectată într-un vas.

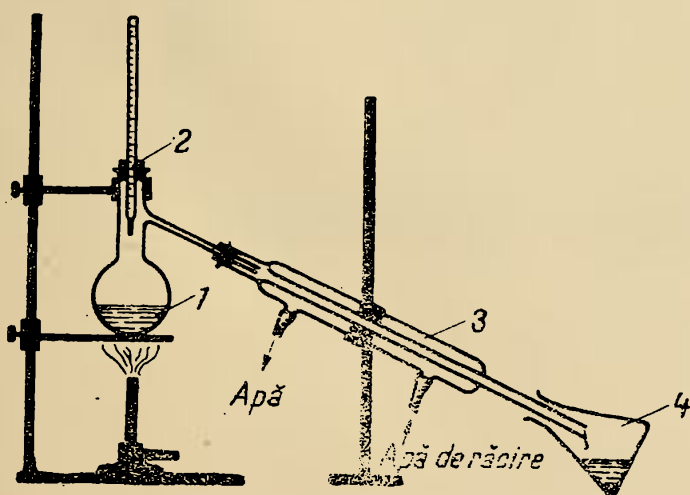


Fig. 121. Distilarea apei în laborator :

1 — balon cu apă impurificată; 2 — dop cu termometru;
3 — refrigerent; 4 — vas de colectare.

În industrie, în instalațiile pentru obținerea apei distilate, vaporii de apă sînt condensați în sisteme speciale de răcire cu funcționare continuă.

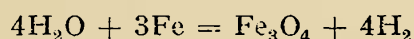
Purificarea apei atît în laborator cît și în industrie se face însă de obicei cu ajutorul schimbătorilor de ioni (v. „Calciul“).

Apă de mare puritate se obține prin *electroosmoză*. Pentru aceasta, apa, după o prealabilă purificare, este circulată încet printr-un vas cu pereții poroși, introdus într-o celulă electrolitică, între doi electrozi de grafit, în care circulă un curent de apă de spălare. Ionii, care constituie impuritățile apei, trec prin pereții poroși, atrași spre electrozii respectivi, și sînt antrenati de curentul de apă de spălare. Apa din vasul poros, eliberată de impurități are o conductibilitate specifică foarte mică (de ordinul 10^{-6}).

Apa higroscopică. Multe substanțe ținute în aer rețin apa din atmosferă, fie sub formă de combinații chimice, fie adsorbită la suprafața lor. *Apa adsorbită pe suprafață și în porii unei substanțe se numește apă higroscopică.* Cantitatea de apă higroscopică reținută de o substanță nu depinde de cantitatea de substanță care o reține, ci de suprafața acesteia. De aceea, substanțele în pulbere, menținute la aer, se umezesc mai ușor decît cele în bucăți mari.

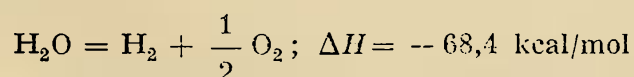
Apa higroscopică poate fi îndepărtată prin uscarea substanțelor la o temperatură de $105-110^{\circ}\text{C}$, în etuvă (în laborator) sau în cuptoare (în industrie).

Compoziția apei pure. Încă acum 200 de ani, Lavoisier a dovedit experimental că apa este o substanță compusă; trecînd vaporii de apă peste fier înroșit, el a obținut oxid de fier, Fe_3O_4 , și hidrogen:



Compoziția apei poate fi stabilită pe cale de analiză sau pe cale de sinteză.

Molecula de apă fiind foarte stabilă, descompunerea apei în componentele ei poate fi realizată prin disociație termică la temperaturi înalte (peste $1\,000^{\circ}\text{C}$):



sau prin electroliză. În laborator se poate folosi în acest scop *voltametrul* (fig. 122).

În voltametrul se introduce apă slab acidulată cu acid sulfuric (circa 10%), cu care se umple și cele două eprubete puse peste electrozi. După închiderea circuitului electric, în eprubete se degajă gaze; cînd eprubeta de la polul negativ este complet umplută cu gaz (hidrogen) eprubeta de la polul pozitiv este umplută pe jumătate cu gaz (oxigen).

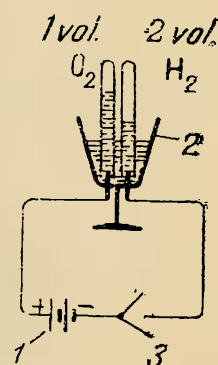


Fig. 122. Schema dispozitivului pentru electroliza apei în laborator:

1 — acumulator; 2 — voltametrul; 3 — întrerupător.

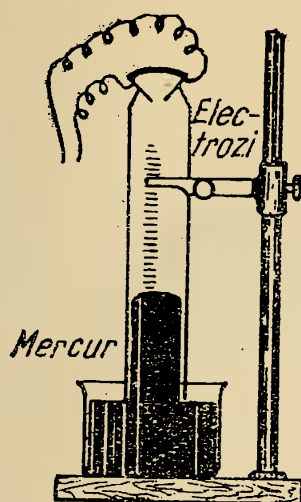


Fig. 123. Eudio-
metru cu mercur.

Pentru stabilirea compoziției apei pe cale de sinteză, în laborator se folosește *eudiometru* (fig. 123).

În eudiometru se introduc două volume de hidrogen și un volum de oxigen; nivelul mercurului din tub coboară pînă la diviziunea respectivă a trei volume de gaz. Cînd se închide circuitul electric, în eudiometru se produce o scintee: are loc o explozie și rezultă apă, iar mercurul se ridică în tub.

La temperatura camerei, apa formată este lichidă. Dacă tubul eudiometric este însă încălzit la temperatura de peste 100°C , apa rămîne în formă de vapori; aceștia ocupă două treimi din volumul ocupat de gaze, înainte de explozie.

Ținînd seamă de raportul de combinare între hidrogen și oxigen ($2 : 1$, în volume, respectiv $1 : 8$, în mase) rezultă compoziția masică a apei: $11,1\% \text{H}_2$ și $88,9\% \text{O}_2$.

Proprietăți fizice. Apa este un lichid incolor în cantități mici; privită în straturi groase are o culoare albastruie-verzuie. Nu are miros și nici gust. Densitatea apei este maximă la $3,98^{\circ}\text{C}$, cînd ea este egală cu 1. La temperaturi mai mari sau mai mici decît $3,98^{\circ}\text{C}$ densitatea scade (tabela 30). Prin urmare

Tabela 30

Caracteristicile fizice ale apei

Punct de topire, $^{\circ}\text{C}$	0,00 ($273,16^{\circ}\text{K}$)
Punct de fierbere, $^{\circ}\text{C}$	100,00
Densitatea, g/ml	
la 0°C {solid	0,9168
lichid	0,999868
la $3,98^{\circ}\text{C}$	1,000000
la 20°C	0,998230
Căldura specifică la 15°C , cal/g	1,00000
Căldura de topire, kcal/mol	1,435
Căldura de vaporizare, kcal/mol	9,719
Presiunea de vapori, mm Hg	
la -5°C	3,01
0°C	4,58
20°C	17,53
50°C	92,51
100°C	760 (1 At)
Constanta dielectrică la 18°C	80,1
Conductivitatea, la 18°C , $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$0,04 \cdot 10^{-4}$
Energia de disociere $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$, kcal/mol	117,7

apa se comportă diferit de celelalte lichide, a căror densitate scade continuu cu creșterea temperaturii. Aceasta are o mare importanță, atît din punct de vedere climatic, cît și biologic. În timpul iernii, apa de la suprafața rîurilor, lacurilor etc. se răcește și, avînd densitatea din ce în ce mai mare, se așază la fund, pînă cînd temperatura apei scade la $3,98^{\circ}\text{C}$. La micșorarea temperaturii sub $3,98^{\circ}\text{C}$, apa, a cărei densitate începe să scadă, și

apoi gheața, rămân la suprafață, unde formează un strat izolator față de frigul din afară. Din această cauză, apele adânci nu îngheață pînă la fund, făcînd astfel posibilă existența, în timpul iernii, a viețuitoarelor care trăiesc în fundul apelor.

Căldura specifică a apei la 15°C este 1 cal/g. Ea este, în general, mai mare decît la alte substanțe. Din această cauză, temperatura cantităților mari de apă, — cazul lacurilor și al mărilor, — se schimbă cu mult mai lent decît temperatura rocilor și a solului care alcătuiesc uscatul. Temperatura mai constantă a apei are, de aceea, un rol regulator asupra temperaturii aerului. (Așa se explică de ce climatul la țărmul mării variază mai puțin în decursul anotimpurilor decît climatul pe continent.)

Apa se solidifică la 0°C. Spre deosebire de cele mai multe substanțe solide, gheața este mai ușoară decît apa în stare lichidă; mărindu-se volumul în timpul solidificării (cu 9%), gheața plutește pe apă.

Mărirea volumului apei cînd îngheață poate cauza în timpul iernii spargerea vaselor, cazanelor, conductelor în care se găsește apa, fărîmarea unor stînci din munți prin ale căror crăpături a pătruns apa etc.

Căldura latentă de solidificare a apei este de 79,4 cal/g H₂O, adică 1,43 kcal/mol H₂O.

După punctul de solidificare al apei, definit ca temperatura la care pot coexista gheața și apa, la presiune normală, a fost fixată temperatura 0°C.

Uneori, răcind apa sub 0°C, nu se formează gheața. Acest fenomen se numește *subrăcire*. Introducînd un cristal de gheață în apa subrăcită are loc înghețarea ei bruscă și ridicarea temperaturii la 0°C.

La 100°C apa trece în stare de vapori mărindu-și volumul de circa 1 700 ori. Căldura latentă de vaporizare a apei (respectiv căldura latentă de condensare a vaporilor de apă) este de 540 cal/g H₂O, adică 9,72 kcal/mol H₂O.

După punctul de fierbere al apei, adică temperatura la care pot coexista la echilibru apa și vaporii de apă, la presiune normală, a fost definită temperatura 100°C.

Uneori însă, încălzind apa, punctul ei de fierbere este depășit, fără ca fierberea să se producă; în acest caz are loc o *supraîncălzire*. Cînd apa supraîncălzită începe, însă, să fiarbă, atunci, din cauza cantității mari de vapori formați brusc, ea poate fi împrăscată din vasul în care se găsește. (Așa se explică anumite explozii ale cazanelor de abur.) Pentru a împiedica acest fenomen, în laboratoare se obișnuiește să se introducă în vasele de fierbere obiecte poroase sau cu muchii (cioburi de porțelan, piatră ponce etc.), datorită cărora se favorizează trecerea lichidului în stare de vapori.

Apa pură are conductibilitate electrică foarte mică, datorită ionizării ei proprii extrem de reduse. (Se știe că produsul ionic al apei este: $[H_3O]^+ \cdot [OH]^- = 1,1 \cdot 10^{-14}$ ioni-g/l, la 20°C.)

Deosebit de mare este însă constanta dielectrică a apei ($\epsilon = 81$), ceea ce explică puterea ei ionizantă, cum și proprietatea deosebită de dizolvant pe care o posedă.

Sînt solubile în apă acele substanțe care au în moleculă grupe ce pot forma cu apa legături de hidrogen sau compuși care formează ioni hidratați.

Cationii sînt cu atît mai puternic hidratați, cu cît sarcina lor este mai mare și dimensiunea mai mică. De exemplu, în soluții de concentrații egale, ionul Na^+ poate lega opt molecule de apă, pe cînd ionul K^+ poate lega patru molecule de apă. Tot așa, ionul Mg^{2+} poate lega 14 molecule de apă, pe cînd ionul Ca^{2+} poate lega zece molecule de apă. Anionii sînt de obicei mai puțin hidratați decît cationii. De exemplu, ionii de halogeni fixează 2 — 3 molecule de apă (prin legături de hidrogen).

Proprietatea de dizolvant a apei are mare importanță în tehnică, deoarece cele mai multe reacții chimice au loc în soluții apoase. Proprietatea de dizolvant a apei are un rol primordial și în natură; astfel, seva plantelor este o soluție apoasă de diferite săruri minerale extrase din sol; reacțiile biochimice sînt reacții în soluții apoase între diferitele substanțe din organismul animal etc.

Structura moleculei de apă. În molecula de apă, nucleeele celor doi atomi de hidrogen formează cu centrul atomului de oxigen un unghi de $104^\circ 30'$ (fig. 124, IV). Ca urmare a acestei structuri asimetrice, molecula

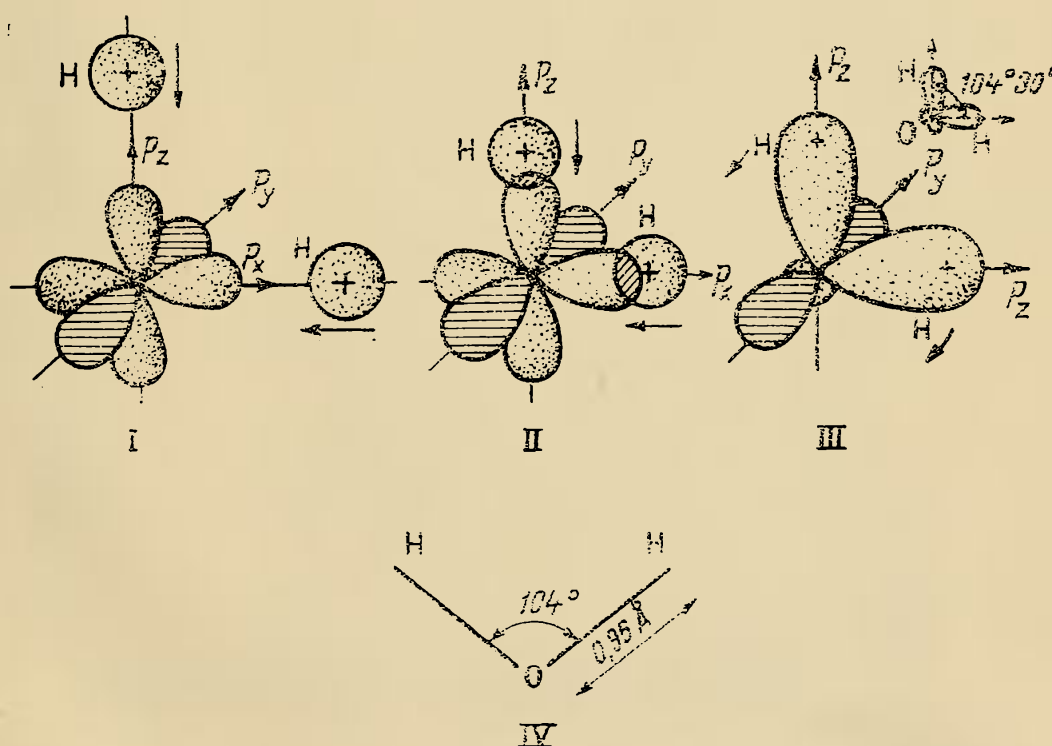


Fig. 124. Molecula de apă.

de apă are un moment electric pronunțat. (Momentul electric al moleculei de apă este $\mu = 1,84 \text{ D.}$)

În atomul de oxigen toți cei trei orbitali p sînt ocupați: un orbital (de exemplu p_y) cu doi electroni, iar ceilalți doi orbitali (p_x și p_z) cu câte un electron (fig. 124, I). Prin urmare, în acest atom cei doi electroni necuplați se cuplează cu câte un electron provenit de la cei

doi atomi de hidrogen ; întrepătrunderea se face în lungul axelor $x - z$ (fig. 124, *II* și *III*). Deci, în molecula de apă formată cele două legături $O - H$ sînt dirijate în unghi drept.

Faptul că, în realitate, unghiul legăturilor $O - H$ este mai mare de 90° , și anume de $104^\circ 30'$, se datorește în primul rînd repulsiilor dintre atomii de hidrogen.

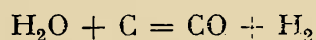
Pentru explicarea particularităților apei ca : densitatea maximă la $3,98^\circ C$, creșterea volumului la trecerea apei în stare solidă, valoarea ridicată a căldurii latente de topire etc. s-a admis că moleculele de apă sînt asociate și că trecerea din starea solidă în stare lichidă, de exemplu, este însoțită de o desfacere a moleculelor între ele, care necesită un plus de căldură față de căldura de topire propriu-zisă. Din motive analoge, și căldura latentă de vaporizare are o valoare atît de mare.

Cercetările efectuate au arătat că, la $100^\circ C$, vaporii de apă au o masă moleculară medie de 18,31, deci foarte apropiată de cea corespunzătoare formulei H_2O (18,16), ceea ce dovedește că moleculele sînt asociate numai în foarte mică măsură. În stare lichidă, apa este însă formată din asociația unui număr mai mare de molecule prin legături de hidrogen. (v. „Starea solidă“).

Proprietăți chimice. Datorită caracterului exoterm pronunțat, molecula de apă este stabilă ; abia pe la $2\,500^\circ C$, circa 10 % din moleculele de apă sînt disociate termic.

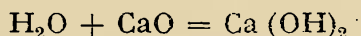
Metalele acționează în mod diferit asupra apei, după poziția lor din seria tensiunilor electrochimice. Astfel, metalele alcaline, ca sodiul sau potasiul, reacționează cu apa chiar la temperatura obișnuită punînd hidrogen în libertate. Reacția este atît de puternic exotermă, încît hidrogenul eliberat se aprinde. Calciul reacționează cu apa tot la temperatura obișnuită, însă reacția este lentă. Magneziul reacționează cu apa numai la $100^\circ C$. Fierul reacționează cu apa numai la temperaturi înalte.

Și unele nemetale reacționează cu apa. Astfel, dacă se trec vapori de apă peste cărbune înroșit rezultă oxid de carbon, CO , și hidrogen :



Apa reacționează și cu unii oxizi, și anume :

— cu oxizi ai metalelor formează baze ; de exemplu, cu oxidul de calciu, CaO , formează hidroxidul de calciu, $Ca(OH)_2$:



— cu oxizi ai nemetalelor formează acizi ; de exemplu, cu trioxid de sulf, SO_3 , formează acid sulfuric, H_2SO_4 :



Hidrați. Atracția între moleculele substanței dizolvate și apa de hidratare este diferită după natura substanței. Uneori apa de hidratare se elimină chiar la evaporarea soluțiilor ; alteori însă, apa este atît de puternic legată, încît intră în compoziția cristalelor substanței dizolvate, ca molecule întregi, formînd *apă de cristalizare*. Sînt multe substanțe care cristalizează cu apă de cristalizare : carbonatul de sodiu, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, clorura

de magneziu, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, clorura de calciu, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sulfatul de fier, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sulfatul de aluminiu, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ etc.

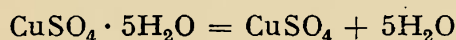
Hidrații au o compoziție chimică definită, care poate fi exprimată prin formulă, și au proprietăți fizice diferite de cele ale apei, cum și de ale substanțelor anhidre de la care derivă. Astfel, sulfatul de cupru anhidru, CuSO_4 , este o substanță albă, care cristalizează în prisme aciculare; pentahidratul $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ cristalizează din soluție apoasă în cristale triclinice de culoare albastră.

Se consideră că în sulfatul de cupru pentahidrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, patru molecule de apă sînt legate de ionul Cu^{2+} prin legături coordinative („apă cationică”), iar a cincea moleculă este legată de ionul SO_4^{2-} prin legături de hidrogen („apă anionică”).

Apa mai poate face parte din rețeaua cristalină a unor substanțe, ocupînd poziții definite, fără să fie însă legată de anioni sau cationi („apă de rețea”). De asemenea ea poate intra în golurile rețelelor cristaline, fără însă să ocupe poziții definite în aceste rețele. (Asemenea situație se întîlnește de exemplu la rășini schimbătoare de ioni, unde pierderile de apă nu produc modificări ale structurii rețelelor cristaline.)

Unele substanțe pot cristaliza cu cantități variabile de apă de cristalizare; de exemplu, chiar în cazul sulfatului de cupru, în afara pentahidratului menționat, mai există un trihidrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, și un monohidrat, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Hidrații, prin încălzire, pierd treptat apa de cristalizare pînă cînd substanța rămîne anhidră :



Cu cît sînt mai puțin stabili, cu atît hidrații se descompun mai repede. De exemplu, carbonatul de sodiu cristalizat, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, numai expus la aer uscat pierde din apa de cristalizare și capătă aspectul unei pulberi. Asemenea substanțe se numesc *eflorescente*.

Există substanțe anhidre care, lăsate în aer umed, absorb vaporii de apă din atmosferă și trec în hidrați. De exemplu, clorura de magneziu, MgCl_2 , formează hidrați cu 2, 4, 6 molecule de apă. Asemenea substanțe se numesc *higroscopice*.

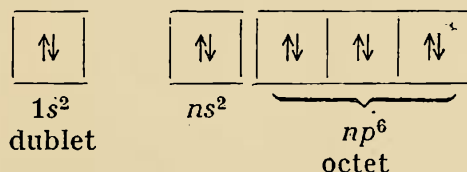
Cînd substanța higroscopică continuă să absoarbă apă, încît în timp formează o soluție, ea se numește *delicvescentă*. O substanță foarte delicvescentă este clorura de calciu, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Formarea de hidrați este un proces exoterm. *Variația entalpiei sistemului la formarea unui mol de hidrat din compusul anhidru și apa lichidă se numește căldura de hidratare.*

GRUPA a VIII-a PRINCIPALĂ A SISTEMULUI PERIODIC

Grupa a VIII-a principală a sistemului periodic, numită și *grupa gazelor rare sau nobile*, cuprinde elementele *heliu*, He, *neon*, Ne, *argon*, Ar, *kripton*, Kr, *xenon*, Xe,¹⁾ și *radon*, Rn.

Atomii acestor elemente au învelișul electronic exterior caracterizat la heliu prin doi electroni, dublet ($1s^2$), iar la atomii celorlalte elemente prin opt electroni, octet (ns^2np^6):



Această configurație electronică a stratului exterior se distinge prin o stabilitate deosebită. Ca o consecință a inerției lor chimice, elementele din grupa a VIII-a principală au fost cunoscute și sub numele de *gaze inerte*. Descoperirea recentă a existenței unor compuși ai acestor elemente a distrus însă postulatul nereactivității gazelor rare.

Răspîndire în natură. Sursa cea mai abundentă de gaze rare o reprezintă aerul atmosferic, care le conține în proporție de circa 1% (v. tabela 35).

Radonul, a cărui prezență este legată de aceea a radioelementelor care îl produc prin dezintegrare radioactivă, se găsește în atmosferă numai ca urme variabile (de ordinul $6 \cdot 10^{-18}$ % vol.).

Gazele rare mai sînt răspîndite în unele izvoare de ape termale, gaze vulcanice, în gazele grizu și petroliere, în gaze incluse în minereuri și roci, în apa de ploaie, în apa de mare etc.

Astfel, heliul, care rezultă din transformări radioactive, se găsește totdeauna în ape și minerale radioactive (care pot conține pînă la 10 ml heliu pe gram de mineral). El a mai fost identificat în cromosfera soarelui, cum și în unele stele și nebuloase calde.

¹⁾ Numele gazelor rare derivă din lb. greacă, și anume: *heliul* de la „helios“ = soare; *neonul* de la „neon“ = nou; *kriptonul* de la „kriptos“ = ascuns; *xenonul* de la „xenon“ = străin.

Obținere. *Heliul* se poate obține din gaze naturale, prin fracționare la temperatură joasă. În cantități mai mici se extrage prin încălzirea la 1 000 — 1 200°C a unor minerale (de exemplu cleveit, monazit, torianit).

Argonul, ca și celelalte gaze rare, cu excepția radonului, se obțin din aer lichefiat, prin repetate distilări fracționate (procedeul *G. Claude*) sau prin adsorbție fracționată pe cărbune activ.

Proprietăți fizice. Elementele grupei sînt incolore, cu excepția radonului care, fiind radioactiv, este și luminescent. Densitatea, punctul de fierbere și punctul de topire cresc o dată cu numărul atomic (tabela 31).

Tabela 31

Constantele fizice ale gazelor rare

Caracteristici	Heliu He	Neon Ne	Argon Ar	Kripton Kr	Xenon Xe	Radon Rn
Numărul de ordine	2	10	18	36	54	86
Masa atomică	4,0026	20,183	39,948	83,80	131,30	(222)
Densitatea, g/l	0,178	0,899	1,786	3,736	5,891	9,96
Punctul de topire, °C	-272,1 (la 25 at)	-248,6	-189,4	-156,6	-111,5	-71
Punctul de fierbere, °C	-269,0	-246,0	-185,8	-152,9	-107,1	-65
Solubilitatea în apă, ml/l, la 20°C	13,8	14,7	37,9	73	110,9	—
Raza atomică, Å	1,29	1,60	1,92	1,98	2,18	—
Potențialul de ionizare ¹⁾ , eV	24,58	21,56	15,76	14,00	12,13	10,75

¹⁾ Pentru primul electron.

Heliul este cel mai ușor dintre toate gazele după hidrogen; el are punct de fierbere și de solidificare foarte aproape de zero absolut.

Gazele rare sînt relativ puțin solubile în apă; solubilitatea lor crește o dată cu creșterea masei atomice a elementului.

Cu excepția heliului, gazele rare pot fi adsorbite de către cărbunele activ la temperaturi joase.

Dintre gazele rare, heliul poate difuza la temperaturi înalte prin sticla de cuarț (proprietate folosită la separarea heliului de neon).

Spre deosebire de alte substanțe gazoase, gazele rare sînt monoatomice la temperatură obișnuită; deci, masele lor moleculare sînt identice cu masele lor atomice. Din cauza monoatomicității, spectrele gazelor rare sînt formate din linii și nu din benzi. Aceste linii, foarte strălucitoare, se găsesc mai ales în partea vizibilă a spectrului. Pe spectrele caracteristice ale gazelor rare se bazează de altfel identificarea lor.

Gazele rare opun rezistență slabă trecerii curentului electric; tuburi de sticlă prevăzute cu electrozi și umplute cu gaze rare sub presiune joasă

emit, sub tensiune electrică, lumini colorate : galbenă în cazul heliului, roșie-stacojie în cazul neonului, roșie la argon, verde-violetă la kripton, violetă la xenon și albă strălucitoare la radon.

Argonul, kriptonul și xenonul formează cu apa, la temperaturi joase și presiuni înalte, produse de adiție (de exemplu $\text{Kr} \cdot 5,7 \text{H}_2\text{O}$). Acești hidrați cristalini se descompun imediat la încălzire sau la micșorarea presiunii. Studii structurale au arătat că în hidrați, gazele rare sînt incluse în spațiile interstițiale formate de moleculele de apă asociate între ele prin legături de hidrogen, adică formează *clatrați*¹⁾. La formarea clatraților, electronii de valență ai atomilor gazelor rare nu sînt implicați în legături chimice ; octetul electronic rămîne nesolicitat.

Proprietăți chimice. Cu toate concepțiile de pînă acum asupra inactivității chimice a gazelor rare, în decursul anilor s-au făcut totuși diferite încercări de a le combina cu alte substanțe, dar fără rezultate pozitive. Ipoteza invulnerabilității gazelor „nobile“ a fost însă sfărîmată prin lucrările lui *N. Bartlett*, care, în 1962, a reușit să obțină primul compus chimic de xenon, anume hexafluoroplatinatul de xenon, $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$.

În urma acestei descoperiri, diferite grupe de cercetători au preparat și alți compuși de gaze rare, ca de exemplu fluorurile de xenon. Astfel, prin sinteza directă între xenon și fluor, la 400°C , sau prin iradiere cu lumină ultravioletă, a unui amestec de xenon și fluor, s-a obținut *bifluorura de xenon*, XeF_2 , substanță cristalină, incoloră, cu punct de topire 140°C .

Prin încălzirea unui amestec de xenon și fluor sub presiune în autoclavă de nichel, la 400°C , se obține *tetrafluorura de xenon*, XeF_4 , cristale incolore care se topesc la 114°C .

Hexafluorura de xenon, XeF_6 , prima combinație a xenonului hexavalent care a fost preparată, se poate obține prin încălzirea unui amestec de xenon și fluor în mare exces, la presiune și temperatură înalte ($250 - 500^\circ\text{C}$) și apoi răcire la -78°C .

S-au mai preparat și *octafluorura de xenon*, XeF_8 , *oxifluoruri de xenon*, ca XeOF_4 , *oxizi de xenon* ca XeO_3 , XeO_4 etc.

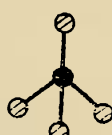
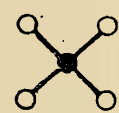
De asemenea au fost obținute combinații ale kriptonului și radonului, ca de exemplu *tetrafluorura de kripton*, KrF_4 , *acidul kriptic*, $\text{KrO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, *kriptatul de bariu*, BaKrO_4 , *fluorura de radon*, RnF_x etc.

O dată cu realizarea sintezei compușilor gazelor nobile, s-au efectuat studii asupra structurii compușilor obținuți și s-au emis ipoteze cu privire la modul de formare a legăturilor între atomii de gaz rar și atomii altor elemente cu care aceștia s-au legat.

Configurația moleculelor compușilor de gaze rare a fost determinată pe cale experimentală (prin analize spectrale sau de difracție electronică). Așa s-a stabilit, de exemplu, că molecula de bifluorură de xenon are o configurație liniară, atomul de xenon fiind așezat la o distanță de circa $2\text{\AA}$ de

¹⁾ Un *clatrat* este un compus molecular solid (un agregat) în care moleculele unuia din componente se găsesc incluse în rețeaua cristalină a celuilalt component, ca într-o cușcă. (în lb. latină *clathratus* = închis, sau protejat sub gratii).

cei doi atomi de fluor; tetrafluorura de xenon are o configurație plană-pătrată, atomul de xenon, fiind situat la 1,92 Å față de cei patru atomi de fluor care îl înconjoară (fig. 125).

Compusul	XeF_2	XeF_4	XeOF_4	XeO_4	XeO_3	XeO_6^{4-}
Configurația						
Forma	liniară	plană pătrată	piramidală cu baza pătrată	piramidă tetragonală	piramidă trigonală	octaedrică

Cerculețele goale reprezintă fluorul, cele pline, xenonul, iar cele hașurate, oxigenul.

Fig. 125. Configurația unor compuși ai gazelor rare.

Din studiile teoretice efectuate s-au desprins două ipoteze cu privire la posibilitatea formării legăturilor în compușii de gaze rare.

După prima ipoteză, se consideră că octetul electronic exterior al atomului de gaz nobil este depășit. De exemplu, tetrafluorura de xenon, XeF_4 , se formează prin participarea a 12 electroni în legături chimice: octetul exterior al atomului de xenon dă opt electroni și fiecare atom de fluor cite un electron. Acești 12 electroni formează șase perechi de electroni, care sînt orientați octaedric în jurul atomului de xenon. Prin urmare, este necesar să mai fie implicați și doi orbitali d ai xenonului, proveniți din tranzițiile: $p \rightarrow d$ și $s \rightarrow d$. Hibridizarea este deci sp^3d^2 . Două dintre aceste perechi de electroni ocupă virfurile opuse ale unui octaedru imaginar, sub formă de perechi de electroni neparticipanți, iar celelalte patru perechi, care se găsesc în același plan, formează legături cu cei patru atomi de fluor. În modul acesta, toți cei cinci atomi componenți ai moleculei se găsesc în același plan; deci pentru combinația XeF_4 rezultă o așezare plană-pătrată, așa cum a fost determinată și pe cale experimentală. Lungimea legăturii a fost calculată la 1,97, Å ceea ce este în bună concordanță cu valoarea 1,93 Å stabilită experimental.

La formarea bifluorurii de xenon, XeF_2 , legăturile moleculare includ zece electroni: opt electroni provin de la atomul de xenon și doi electroni de la cei doi atomi de fluor. Se formează deci cinci perechi de electroni. Același raționament folosit pentru explicarea structurii la tetrafluorura de xenon arată în cazul bifluorurii de xenon o hibridizare sp^3d . Aceasta condiționează o bipiramidă trigonală imaginară ale cărei virfuri sînt ocupate de atomii de fluor, în timp ce în cele trei colțuri ale bazei se găsesc trei perechi de electroni neparticipanți. Ca urmare a așezării atomilor componenți, molecula XeF_2 ar trebui să aibă o structură liniară, ceea ce concordă de asemenea cu rezultatele experimentale.

După această ipoteză a octetului depășit nu se poate explica însă bine formarea hexafluorurii de xenon, XeF_6 , deoarece, în acest caz, în jurul atomului de xenon ar trebui să se găsească 14 electroni de legătură. Aceasta corespunde unei hibridizări sp^3d^3 , care este puțin stabilă. În schimb, această ipoteză poate explica bine structurile oxifluorurilor de xenon, XeF_4O și XeF_4O_2 .

A doua ipoteză privind structura orbitalilor moleculari a fluorurilor de xenon este complet diferită și neobișnuită. După această ipoteză, structura atribuită orbitalilor moleculari este alcătuită din legături liniare $\text{F}-\text{Xe}-\text{F}$, formate prin întrepătrunderea a doi orbitali $2p$ (ocupați fiecare cu cite un electron) din stratul electronic exterior al atomilor de fluor cu un orbital $5p$ (ocupat cu doi electroni) din stratul electronic exterior al atomului de xenon. În modul

acesta, patru electroni de valență se repartizează în orbitalii moleculari formați prin combinarea liniară a celor trei orbitali atomici *p*.

După această structură propusă, atomul de xenon își păstrează octetul exterior, adică regula octetului este respectată.

Perechile liniare $F-Xe-F$ apar o dată în XeF_2 , de două ori în XeF_4 și de trei ori în XeF_6 .

Și în favoarea acestei ipoteze sînt o serie de date experimentale; de exemplu, lungimea legăturii $Xe-F$, calculată după această ipoteză, concordă bine cu rezultatele experimentale.

Întrebuințări. Aplicațiile gazelor rare s-au bazat pînă în prezent pe proprietățile fizice și așa-numita inerție chimică a acestor elemente. Astfel, argonul și kriptonul sînt folosite în locul azotului pentru umplerea becurilor electrice; avînd conductibilitate termică mai mică decît azotul, lumina obținută în bec este mai albă.

Supuse la presiuni joase în tuburi de sticlă în care au loc descărcări electrice, gazele rare, fie singure, fie amestecate între ele sau cu vapori de mercur, dau lumini diferit colorate, folosite la reclame luminoase. La iluminatul electric modern se folosesc tuburi de sticlă care au pe pereții interiori depuse sulfuri metalice cu proprietăți fluorescente. Asemenea tuburi sînt umplute cu argon și vapori de mercur și dau la descărcări electrice o lumină puternică albă.

Gazele rare sînt folosite și în cercetarea științifică. Astfel, argonul este utilizat în camere de ionizare pentru studiul radiațiilor *X* și cosmice, cum și în contoare Geiger-Müller. Unele gaze rare, ca heliul și neonul, au început să fie folosite în tehnica „lasser“.

Fiind neinflamabil și avînd densitate mică, heliul este întrebuințat pentru umplerea baloanelor de observare meteorologică.

În metalurgie, argonul și heliul sînt utilizate la sudura în arc electric a unor metale și aliaje speciale, ca de exemplu: aluminiu, magneziu, titan sau oțeluri inoxidabile pe bază de siliciu și aluminiu, cum și la tratamente termice în atmosferă protectoare, în special pentru recoacerea oțelurilor bogate în carbon.

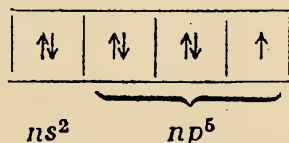
Se prevăd, de asemenea, și pentru compușii gazelor rare aplicații practice. Astfel, fluorurile de xenon ar putea fi folosite ca agenți de fluorurare în locul fluorului, oxizii de xenon ca oxidanți puternici; de altfel, cu ajutorul trioxidului de xenon s-a reușit oxidarea $Pu(III)$ la $Pu(IV)$.

GRUPA a VII-a PRINCIPALĂ A SISTEMULUI PERIODIC

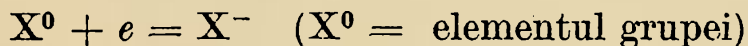
CARACTERIZAREA GRUPEI

Elementele *fluor*, F, *clor*, Cl, *brom*, Br, *iod*, J, cum și elementul radioactiv *astatin*, At, formează grupa a VII-a principală a sistemului periodic, o grupă foarte omogenă cunoscută sub numele de *grupa halogenilor*.

Atomii acestor elemente conțin șapte electroni în stratul electronic exterior :



Corespunzător poziției lor în sistemul periodic, imediat înaintea grupei gazelor rare, atomii halogenilor manifestă tendința de completare a octetului electronic prin acceptarea unui electron. Astfel, cu elementele electropozitive formează combinații ionice, în care elementele grupei sînt anioni :



Ionizarea atomului de halogen se face cu degajare de energie. De exemplu : $Cl + e = Cl^- + 86,5 \text{ kcal}$. De aceea, combinațiile ionice ale halogenilor sînt deosebit de stabile.

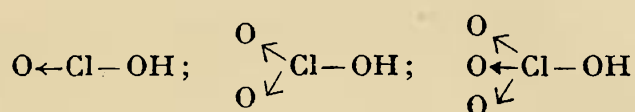
Atomii elementelor acestei grupe își pot completa octetul lor și prin formarea unei legături covalente prin participarea electronului *p* necuplat din stratul electronic exterior.

Combinațiile binare ale halogenilor, RX_n , pot fi fie ionice (de exemplu NaCl), fie covalente (de exemplu Cl_2O), după cum R este un atom electropozitiv sau un atom electronegativ. Între aceste două tipuri există și combinații intermediare, cum sînt hidracizii, HX.

Cu excepția fluorului, halogenii pot forma și compuși tri-, penta- și heptacovalenți. Această comportare poate fi explicată prin teoria meca-

nică-cuantică prin formare de orbitali hibridi. Prin activarea atomilor, o parte din electronii exteriori care sînt cuplați în stare fundamentală, sînt promovați din starea p , respectiv s , în stare d (v. „Legături chimice“). La fluor nu se pot forma asemenea compuși, întrucît stratul L nu are orbitali d .

Posibilitatea halogenilor de a manifesta valențe superioare poate fi explicată, de asemenea, prin teoria electronică a valenței, admițînd valabilitatea regulii octetului și rolul de donor de perechi de electroni al atomilor de halogeni. În complexii rezultați, legăturile coordinative sînt formate din perechea de electroni s și din perechile de electroni p din stratul electronic exterior. Atomii halogenilor pot forma cel mult trei legături coordinative. De exemplu :



Legăturile coordinative $\text{Cl} \rightarrow \text{O}$ create nu se deosebesc de legătura covalentă $\text{Cl}-\text{O}$ existentă; ca urmare, toți atomii de oxigen sînt repartizați uniform în jurul atomului de clor.

Combinațiile în care halogenii sînt tetracoordinați, deci saturați, sînt cele mai stabile.

Proprietățile fizice ale elementelor grupei halogenilor sînt arătate în tabela 32.

O dată cu creșterea masei atomice a halogenilor, starea lor de agregare variază, de la gaz la solid, iar punctele de topire și de fierbere, cum și den-

Tabela 32

Caracteristicile elementelor din grupa a VII-a principală a sistemului periodic

Caracteristici	Fluor F	Clor Cl	Brom Br	Iod J
Numărul atomic	9	17	35	53
Configurația electronică exterioară	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$
Masa atomică	18,999	35,453	79,909	126,904
Densitatea (s), g/cm ³	1,3	1,9	3,4	4,9
Punctul de topire, °C	-223	-102	-7,3	+114
Punctul de fierbere, °C	-188,9	-34,6	+58,8	+184
Solubilitatea în apă, la 20°C, mol/l	—	0,09(g)	0,210(l)	0,001(s)
Energia de disociație, kcal/mol	37,7	56,9	45,2	35,4
Potențialul de ionizare, eV	17,42	13,01	11,84	10,44
Afinitatea pentru electron, eV	4,27	4,01	3,78	3,43
Electronegativitatea (Pauling)	4,0	3,0	2,8	2,5
Raza de covalență, Å	0,709	1,050	1,193	1,360
Raza ionică (pt. X ⁻), Å	1,36	1,81	1,97	2,16

sități, cresc. Totodată, culoarea lor se închide de la galben deschis (în cazul fluorului) la roșu-violet (în cazul iodului).

În stare gazoasă, halogenii au moleculele biatomice : F_2 , Cl_2 , Br_2 , J_2 ; însă, stabilitatea lor descrește de la fluor la iod : moleculele de fluor

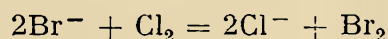
sînt foarte stabile, pe cînd cele de iod se descompun pe la 1 000°C în atomi.

Halogenii au caracter nemetalic pronunțat. Din cauza afinității pentru electron, atomii de halogen se pot combina mai ales cu atomii metalelor alcaline, de la care captează unicul electron de valență, formînd combinații cu caracter tipic de sare. De aici și numele de *halogeni* (în lb. greacă = „generator de sare”) dat acestor elemente.

Afinitatea pentru electron a halogenilor scade de la fluor la iod. (Ionul de fluor are raza mai mică; electronii exteriori fiind mai apropiați de nucleu, sînt atrași mai puternic.)

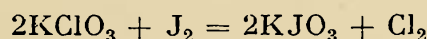
Din cauza caracterului puternic electronegativ, halogenii sînt oxidanți foarte energici. Această proprietate descrește de la fluor la iod.

Halogenii se înlocuiesc în ordinea fluor, clor, brom, iod în combinațiile lor ionizate. Fluorul, care are cea mai mare afinitate pentru electroni, poate înlocui toți ceilalți halogeni în combinațiile lor metalice; clorul poate înlocui numai bromul și iodul în combinațiile lor, iar bromul, numai iodul în combinațiile sale :



Prin urmare, prin schimbul de electroni, clorul se reduce și bromul se oxidează.

Pe măsură ce scade afinitatea pentru electron a ionilor simpli, se accentuează afinitatea pentru electroni a ionilor complecși. De aceea, stabilitatea oxoacizilor se accentuează în ordinea fluor, clor, brom, iod. Ca urmare, în combinațiile lor covalente, halogenii se înlocuiesc în ordinea inversă decît în combinațiile ionice. De exemplu :

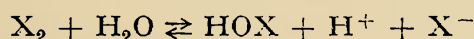


Primul și ultimul element din grupă, fluorul și iodul, au unele caractere mai diferite decît ceilalți halogeni.

Astfel, fluorul are tendința maximă de ionizare; unele fluoruri (de exemplu AlF_3 , SnF_4) sînt compuși ionici, în timp ce clorurile, bromurile și iodurile metalelor respective sînt compuși covalenți. Fluorurile metalice se deosebesc de celelalte halogenuri prin solubilitatea lor. Astfel, AgF este solubilă, iar CaF_2 este insolubilă.

Iodul manifestă caractere opuse. El are tendință mare pentru a forma legături covalente. Sînt cazuri cînd iodura este un compas covaleut, pe cînd clorura este un compus ionic (exemplu AgJ și AgCl).

Toți halogenii reacționează cu apa conform ecuației :

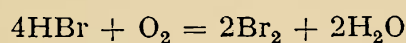


În cazul fluorului reacția este cea mai energetică.

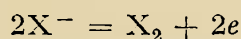
Din cauza mării asemănări între halogeni se pot generaliza și metodele aplicabile pentru prepararea lor. Astfel, o metodă generală de preparare este tratarea halogenurilor metalice cu acid sulfuric în prezența unui agent oxidant :



De fapt, această metodă se rezumă la oxidarea hidracidului halogenat respectiv :



Reacția se poate scrie în formă generală :

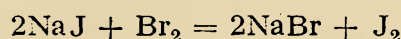
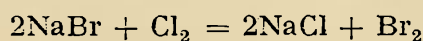


(în care X reprezintă halogenul).

Excepție face fluorul, deoarece legătura între fluor și hidrogen (în acidul fluorhidric) este mai puternică decât legătura între oxigen și hidrogen (în apă). De aceea, fluorul se prepară numai prin electroliză.

Electroliza soluțiilor apoase sau a topiturilor halogenilor este de asemenea o metodă generală de preparare a halogenilor.

Tot o metodă de preparare a halogenilor se bazează pe proprietatea că un halogen cu afinitate mai mare pentru electroni poate scoate din combinații un halogen cu afinitate mai mică :



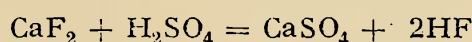
Hidracizii halogenați. Cu hidrogenul, halogenii formează hidracizi : acidul fluorhidric, acidul clorhidric, acidul bromhidric și acidul iodhidric, cu formula generală HX , prin X înțelegându-se halogenul. Dintre ei, cel mai stabil este acidul fluorhidric și cel mai puțin stabil, acidul iodhidric. Reacția de formare a acestor acizi este exotermă în cazul primilor trei acizi și endotermă în cazul acidului iodhidric :



Cea mai mare energie este eliberată deci în cazul combinării fluorului cu hidrogenul.

Hidracizii se pot obține prin mai multe metode. O metodă directă este combinarea hidrogenului cu halogenul respectiv (sinteză). Combinarea este cea mai energetică în cazul fluorului (are loc la temperatură obișnuită cu explozie) și cea mai slabă în cazul iodului (are loc numai prin încălzire și în prezența unui catalizator).

Altă metodă generală de preparare a hidracizilor halogenați constă în acțiunea unor acizi asupra unei halogenuri :



Hidracizii halogenați sînt gaze incolore, destul de ușor lichefiabili. În stare pură nu conduc curentul electric, dar în soluții apoase sînt electroliți puternici (afară de acidul fluorhidric, care are gradul de disociere mult mai mic).

În molecula acidului halogenat, distanța între nucleul atomului de hidrogen și nucleul atomului de halogen este mai mică decât razele ionilor de halogen :

	F	Cl	Br	J
Raza ionică, Å	1,33	1,81	1,96	2,20
Distanța $H \longleftrightarrow X$, Å	0,92	1,28	1,41	1,62

Aceasta se atribuie pătrunderii protonului prin învelișul electronic exterior în interiorul ionului negativ de halogen. Ca urmare, molecula hidracidului capătă o structură asemănătoare atomilor gazelor rare. (Însă, spre deosebire de atomii gazelor rare, moleculele hidracizilor halogenați au momente electrice destul de mari.) Din valorile momentelor electrice s-a dedus că legătura covalentă $H-X$ are și un caracter parțial ionic, și anume : la HF este 43 % ionică, la HCl 17 %, la HBr 12 % și la HJ 5 %.

Halogenurile. Halogenurile sînt combinațiile binare ale halogenilor cu alte elemente. Deși halogenurile sînt foarte variate, se obișnuiește clasificarea lor în : *halogenuri ionice (saline)* și *halogenuri covalente (acide)*.

Halogenurile ionice sînt reprezentate caracteristic prin halogenurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase. În stare solidă formează cristale ionice sau semiionice, au puncte de topire și de fierbere înalte și sînt solubile în dizolvanți polari. Legătura metal-halogen este electrovalentă, variind însă în grad cu diferența între electronegativitățile halogenului și metalului.

Ea capătă caracter covalent pe măsură ce cationul este mai mic și are un număr de oxidare mai mare ; de asemenea, pe măsură ce halogenul este mai mare și are electronegativitatea mai mică se accentuează caracterul covalent al legăturii metal-halogen. O asemenea accentuare a caracterului covalent se observă de exemplu, la halogenurile KCl , $MgCl_2$, $ScCl_3$ și $TiCl_4$ sau CaF_2 , $CaCl_2$, $CaBr_2$ și CaJ_2 . Fluorurile metalelor au caracter predominant ionic.

Halogenurile covalente sînt reprezentate prin halogenurile nemetalelor și halogenurile metalelor la care raportul dintre sarcină și dimensiune este mare, cum sînt metalele grele. Ele sînt solubile în dizolvanți nepolari și insolubile în dizolvanți polari, deși de multe ori reacționează cu aceștia. (De exemplu, tricolorura de fosfor, PCl_3 , hidrolizează cu apa, formînd acid fosforos și acid clorhidric). Caracterul covalent al legăturii este cel mai accentuat la halogenurile nemetalice.

Halogenurile ionice și cele covalente reprezintă cazuri limită de halogenuri, ținînd seamă că majoritatea halogenurilor manifestă proprietăți intermediare.

În afară de halogenurile simple, se cunosc și numeroase *halogenuri complexe*, deoarece ionii de halogen formează cu ușurință compuși de coordinație cu metalele.

Compușii halogenilor între ei. Halogenii pot reacționa și între ei formînd compuși de tipul XX' (de exemplu : ClF , BrF , $BrCl$, JCl). De asemenea se cunosc și compuși de tipul XX'_n unde $n = 3,5$ sau 7 (de exemplu : ClF_3 , BrF_3 , JCl_3 ; BrF_5 , JF_5 ; JF_7).

Se constată că un atom de halogen se poate combina cu un număr cu atît mai mare de atomi de alt halogen, cu cît diferența dintre razele lor este mai mare.

Compușii halogenilor între ei sînt combinații covalente, cu puncte de topire și fierbere relativ joase ; ei sînt foarte reactivi.

FLUORUL, F

Răspîndire în natură. Fluorul se găsește în natură numai în stare combinată: în *fluorină* (fluorura de calciu, CaF_2), în *criolit* (fluorura de sodiu și aluminiu, Na_3AlF_6), în *apatit* [un mineral de compoziția $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$], în unele ape minerale etc.

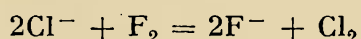
În cantități mici, fluorul se găsește și în sol, de unde este luat de plante (de aceea, cenușa plantelor conține fluor). Oasele și smalțul dinților conțin cantități mici de fluor sub formă de apatit.

Preparare. Din cauza acțiunii distrugătoare pe care o are fluorul asupra materialelor, prepararea lui întâmpină greutăți tehnice. În general, fluorul se obține prin electroliza unei topituri formate din fluorură de potasiu, KF , și acidul fluorhidric, HF , adică KHF_2 , la 250°C . Celula pentru electroliză este confecționată de obicei din nichel, iar electrozii, din grafit.

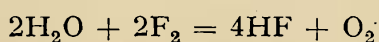
Proprietăți. Fluorul este un gaz de culoare slab verzuie, cu miros foarte pătrunzător și iritant. În condiții normale se lichefiază la $-188,9^\circ\text{C}$, trecînd într-un lichid de culoare galben ă deschisă.

Fluorul este cel mai reactiv dintre elementele cunoscute. El se combină direct cu hidrogenul cu formare de acid fluorhidric. La rece reacția este foarte lentă; ea devine însă rapidă și chiar violentă la temperaturi înalte. De asemenea se combină direct cu bromul, iodul, sulful, fosforul, arsenul, carbonul, siliciul etc. (cu excepția oxigenului și azotului) și cu aproape toate metalele; reacția se desfășoară în funcție de temperatură și de reactivitatea elementului. Aurul și platina sînt atacate de fluor numai la temperatură înaltă. De asemenea se combină cu unele gaze rare.

Fluorul reacționează cu acidul clorhidric și cu clorurile, punînd în libertate clor:



Din cauza tendinței de a se combina cu hidrogenul, fluorul îl scoate din substanțele compuse, formînd acid fluorhidric. De aceea, el descompune apa, punînd oxigen în libertate:



Substanțele organice, ca alcoolul, eterul, benzina, se aprind în contact cu fluorul.

Fluorul produce iritații ale căilor respiratorii și răni pe piele care se vindecă greu.

Întrebuințări. Fluorul a început să aibă importanță industrială. Sub formă de fluoruri metalice este întrebuințat la prepararea de derivați fluorurați ai hidrocarburilor aromatice, care se utilizează ca agenți frigorigeni („freoni”), dizolvanți, lubrifianți etc.

ACIDUL FLUORHIDRIC, HF

Preparare. Acidul fluorhidric se prepară prin tratarea fluorinei, CaF_2 , cu acid sulfuric :

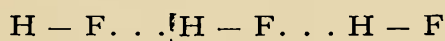


În *laborator* se prepară în vase de platină; *industrial*, se obține în cupatoare căptușite cu nichel. Acidul fluorhidric gazos format este întâi separat de picăturile de acid sulfuric și de alte substanțe antrenate, apoi este trecut în turnuri de absorbție construite din plumb și umplute cu cocs, unde stropirea se face cu acid fluorhidric diluat și cu apă. În modul acesta se obține acid fluorhidric în soluție.

La depozitarea și transportul acidului fluorhidric se folosesc, pentru cantități mici, vase de ebonită, de parafină sau din materiale plastice, iar pentru cantități mai mari, vase de plumb sau butoaie de lemn căptușite cu un strat de parafină.

Proprietăți. Acidul fluorhidric este un gaz incolor, care la $19,5^\circ\text{C}$ se lichefiază, trecând într-un lichid incolor ce fumegă puternic. Se solidifică la $-83,1^\circ\text{C}$.

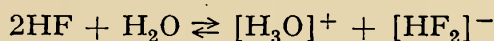
La temperatura și presiunea obișnuită, moleculele de acid fluorhidric sînt asociate; în afară de $(\text{HF})_2$ s-au identificat molecule $(\text{HF})_6$ pînă la $(\text{HF})_8$. Asocierea se face prin legături de hidrogen :



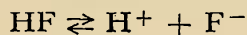
Distanța $\text{H}-\text{F}$ în molecula HF este $0,92 \text{ \AA}$, pe cînd [distanța $\text{F} \dots \text{H}$ corespunzînd legăturii de hidrogen este $1,63 \text{ \AA}$.

Prin ridicarea temperaturii are loc o desfacere a acestor molecule, astfel încît în stare de vapori sînt prezente și molecule simple de acid fluorhidric.

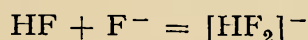
Acidul fluorhidric este solubil în apă; în soluție este slab disociat (numai 15 %), spre deosebire de acidul clorhidric, care este un acid tare :



Ionii $[\text{HF}_2]^-$ sînt ioni complecși; ei se formează prin adiția ionilor F^- rezultați, în mică măsură, prin disociația :

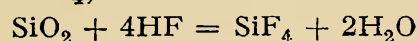


la molecule nedisociate, HF :



La temperatura obișnuită, toate metalele sînt atacate de acidul fluorhidric în soluție, cu dezvoltare de hidrogen, cu excepția platinei, aurului și a plumbului, care sînt atacate superficial, reacția continuînd la temperatură înaltă.

Acidul fluorhidric acționează asupra bioxidului de siliciu, formînd tetrafluorura de siliciu, SiF_4 , volatilă :



Reacția este caracteristică.

Acidul fluorhidric gazos atacă puternic căile respiratorii, iar în soluție produce pe piele răni dureroase, greu vindecabile.

Întrebuințări. Datorită proprietății acidului fluorhidric de a reacționa cu bioxidul de siliciu și cu silicații, el se întrebuințează la dezagregarea silicaților și la gravarea sticlei. În metalurgia fină folosește pentru îndepărtarea nisipului de pe obiectele de metal turnate în forme de pământ.

Acidul fluorhidric este folosit și la prepararea fluorurii de aluminiu sau criolitului sintetic (necesar la fabricarea aluminiului), la prepararea fluorurii de zinc, ZnF_2 , substanță cu proprietăți antiseptice (întrebuințată uneori la impregnarea lemnului), la fabricarea hîrtiei de filtru cantitative (care nu lasă cenușă după calcinare), la prepararea freonilor necesari aparatelor frigorifice, la fabricarea unor antidăunători necesari în agricultură etc.

Sărurile acidului fluorhidric. *Fluorurile* (sărurile acidului fluorhidric) se dizolvă greu în apă, afară de fluorura de argint, care este ușor solubilă. Cele mai importante fluoruri sînt : fluorura de sodiu, NaF , fluorura de potasiu, KF , fluorura de amoniu, NH_4F . În afară de aceste fluoruri neutre, mai sînt cunoscute și fluoruri acide ca : fluorura acidă de sodiu, NaHF_2 , fluorura acidă de potasiu, KHF_2 etc.

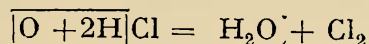
CLORUL, Cl

Răspîndire în natură. Clorul este relativ mult răspîndit în natură (în compoziția litosferei și hidrosferei intră în proporție de 0,19%). Liber se găsește numai ca urme, în gazele emanate de vulcani. Sub formă combinată este însă foarte răspîndit, mai ales sub formă de *sare de bucătărie* (clorură de sodiu, NaCl), *silvină* (clorură de potasiu, KCl), sau *carnalit* (clorură dublă de potasiu și magneziu, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), care formează zăcămintele.

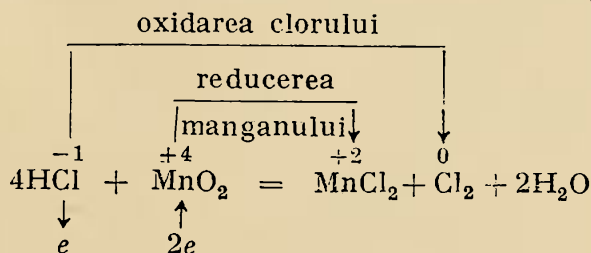
Apa mărilor conține aproximativ 3% clorură de sodiu; în mările și lacurile sărate, acest procent este mai ridicat (chiar pînă la 26%).

Preparare. Clorul se prepară prin diferite metode.

În *laborator* se poate obține din acid clorhidric prin oxidare :



Drept oxidant se poate folosi bioxidul de mangan (piroluzită) :



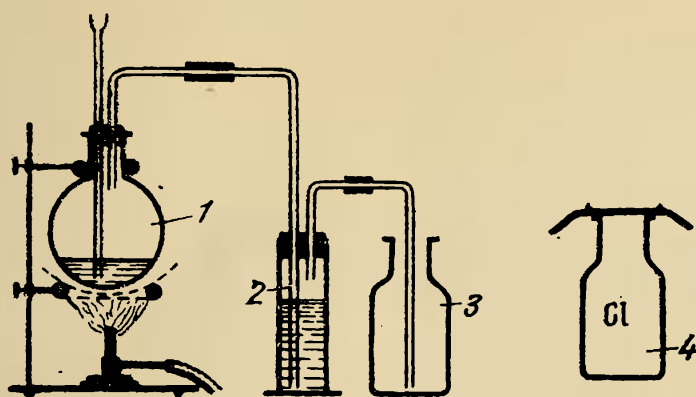
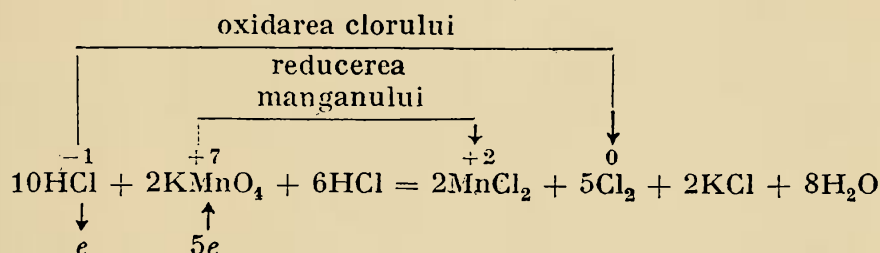


Fig. 126. Dispozitiv pentru prepararea clorului în laborator :

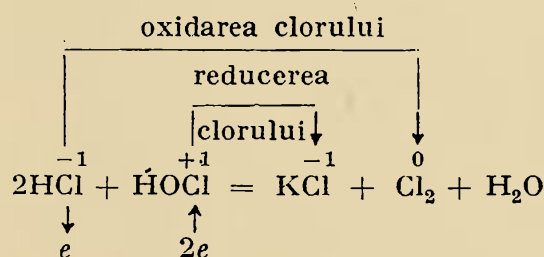
1 - balon de reacție; 2 - vas spălător; 3 - vas pentru colectarea clorului; 4 - păstrarea clorului în vas.

vas ținut cu gura în sus. După umplere, vasul se acoperă imediat cu o placă.

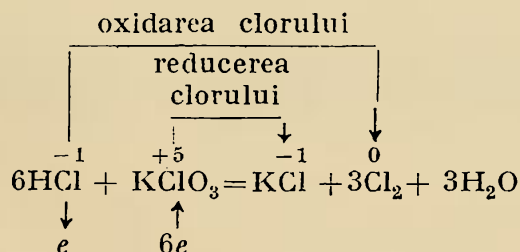
Drept oxidant se mai poate folosi permanganatul de potasiu :



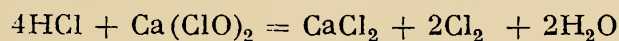
sau hipocloritul de potasiu (de sodiu sau de calciu) :



sau cloratul de potasiu :



Uneori, clorul se mai prepară în laborator, în cantități mai mari, folosindu-se drept oxidant clorura de var :



(Pentru preparare se folosește aparatul Kipp.)

Industrial, clorul se obține astăzi de preferință prin electroliza clorurii de sodiu, concomitent cu obținerea hidroxidului de sodiu și hidrogenului (v. „Prepararea hidroxidului de sodiu“).

Procedeul de oxidare a acidului clorhidric cu bioxid de mangan (procedeul *Weldon*), cum și procedeul de oxidare cu oxigenul din aer (procedeul *Deacon*) sînt astăzi aproape complet părăsite în industrie, fiind mai neeconomice decît procedeele electrochimice.

Clorul rezultat din fabricație, după purificare și uscare, este trecut în compresoare și lichefiat la 8 at. Pentru transport se încarcă în tuburi de oțel („bombe“) sau vagoane cisterne.

Clorul se fabrică la noi în țară pe cale electrolitică la Combinatul chimic Tirnăveni, la Uzinele chimice Turda, la Combinatul petrochimic de la Borzești, la Combinatul de hirtie și celuloză Brăila, asigurînd dezvoltarea crescîndă a industriei chimice și petrochimice.

Proprietăți fizice. Clorul este un gaz galben-verzui, cu miros înțepător și sufocant. Este de 2,4 ori mai greu decît aerul; de aceea poate fi cules în vase ținute cu gura în sus.

Clorul este solubil în apă (3,1 vol. clor în 1 vol. apă, la 10°C) formînd *apa de clor*.

Proprietăți chimice. După fluor, clorul este cel mai reactiv element; el se combină direct cu majoritatea elementelor. Nu se combină direct cu azotul, oxigenul și carbonul. Cu foarte multe metale formează cloruri. De exemplu, dacă se încălzește sodiu în curent de clor, are loc o reacție violentă, însoțită de o flacără galbenă, și rezultă clorura de sodiu. Chiar metalele care în stare compactă și la temperatura obișnuită reacționează lent sau aproape de loc cu clorul — ca de exemplu fierul și cuprul — cînd sînt sub formă de pulbere fină sau strunjături, se combină energic cu el. Astfel, dacă într-un vas umplut cu clor se introduce strunjitură de fier încălzită puternic în prealabil, strunjitura se aprinde, împrăștiindu-se incandescentă ca scînteii. Vasul se umple cu un fum de culoare brună format din particule de clorură ferică, FeCl_3 .

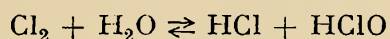
Practic, clorul nu se combină cu metalele prețioase.

Clorul umed este mult mai reactiv decît cel uscat (în acest caz apa are rol de catalizator). De aceea, clorul, pentru a fi comprimat în cilindri de oțel, sau trecut prin conducte de fier, trebuie, în prealabil, bine uscat.

Clorul are mare afinitate pentru hidrogen; un amestec echimolecular de clor și hidrogen, la temperatura obișnuită și în prezența luminii, reacționează energic cu formare de acid clorhidric.

Clorul se combină cu dezvoltare de căldură și chiar de lumină cu fosforul, arsenul, antimoniul, sulful etc. dînd naștere la clorurile respective.

Clorul introdus în apă, parțial se dizolvă, parțial reacționează cu apa, formînd acid clorhidric, HCl , și acid hipocloros, HClO , care constituie așa-numita *apă de clor*. Aceasta se descompune cu timpul în acid clorhidric și oxigen :

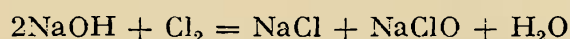


astfel încît reacția între clor și apă se poate scrie în total :



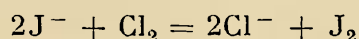
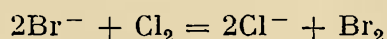
Reacția este accelerată de lumină. (De aceea, apa de clor trebuie păstrată în sticle de culoare închisă.) Oxigenul pus în libertate are putere de oxidare cu mult mai mare decît oxigenul în stare moleculară. Lui i se atribuie acțiunea decolorantă și sterilizantă a apei de clor. Datorită acțiunii oxigenului asupra microbilor patogeni, introducerea clorului în apă este un mijloc de sterilizare.

Clorul reacționează cu hidroxizii alcalini, formînd un amestec de clorură și hipoclorit, solubili :

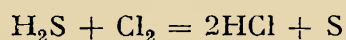


Soluția de hipoclorit obținută are aceeași putere oxidantă ca și apa de clor.

Clorul poate înlocui bromul și iodul din combinațiile lor :

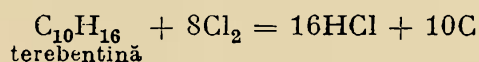


Hidrogenul sulfurat este descompus de clor; se formează acid clorhidric și se separă sulf :



Așa se explică de ce o atmosferă cu hidrogen sulfurat poate fi purificată cu clor.

Din cauza mării afinități a clorului pentru hidrogen, unele substanțe organice care conțin hidrogen ard în clor cu formare de acid clorhidric. Astfel, terebentina în contact cu clorul se aprinde și arde cu flacără fumegîndă, datorită carbonului pus în libertate o dată cu formarea acidului clorhidric :



Tot așa, cînd o lumînare aprinsă este introdusă în clor, ea arde mai departe cu flacără fumegîndă. Faptul că în cazul arderii unei lumînări în oxigen se formează bioxid de carbon și apă, pe cînd în cazul arderii în clor, se formează numai acid clorhidric, iar carbonul rămîne în stare liberă, dovedește că tendința clorului de a se combina cu carbonul este mai mică decît tendința sa de a se combina cu hidrogenul.

Proprietăți biologice. Clorul este un gaz dăunător sănătății. El pătrunde în organism prin căile respiratorii. În contact cu mucoasele organismului se combină cu hidrogenul din apa celulelor punînd în libertate oxigenul, care acționează, foarte activ, asupra țesuturilor; în același timp se formează acid clorhidric, care atacă și el organismul. De aceea, prezența în aer a unei cantități mai mari de 0,0001% clor provoacă tusea, iar o cantitate de 0,01%, intoxicații grave. Intoxicatul trebuie ținut la aer

curat și este necesar să i se facă inhalații cu oxigen sau cu vapori de alcool-eter, după gravitatea intoxicației.

La manipularea unor cantități mari de clor, lucrătorii trebuie să aibă la îndemână măști izolante cu rezervoare de oxigen.

Întrebuințări. Clorul are foarte multe întrebuințări. El este o importantă materie primă în industria chimică, fiind folosit în special la prepararea acidului clorhidric de sinteză, la obținerea hipocloriților — mai ales a clorurii de var — la prepararea tetraclorurii de titan (substanță cu proprietăți fumigene) etc.

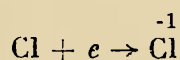
Proprietatea clorului de a se combina ușor cu staniul și greu cu fierul este folosită la recuperarea staniului de pe tabla veche cositorită (cutiile de conserve).

Clorul are rol important și în chimia organică : astfel, prin clorurarea metanului se obțin cloroformul și tetraclorura de carbon ; multe produse folosite în industria coloranților și a materialelor plastice (ca de exemplu policlorura de vinil, cloroprenul) necesită clor pentru prepararea lor.

În timpul primului război mondial (1914—1918), clorul a fost folosit drept gaz de luptă, singur sau în combinații, ca de exemplu : fosgen, ipe-rită, cloropicrină etc. Astăzi, aceste substanțe se folosesc ca antidăunători (contra rozătoarelor care distrug cerealele). Clorul, în combinații cu cuprul, formează substanțe folosite pentru combaterea bolilor produse plantelor de către diferite ciuperci (spori). O serie de derivați clorurați organici cum sînt DDT-ul, hexacloranul etc., sînt folosiți ca fungicide și insecticide. Clorul se utilizează la înălbirea fibrelor textile și a celulozei (pentru fabricarea hîrtiei), la sterilizarea apei de băut și a apelor din bazinele de înot etc.

COMBINAȚIILE CLORULUI

Atomul de clor avînd pe stratul electronic exterior șapte electroni, poate accepta un electron și devine ion monovalent negativ :



dar poate forma și combinații covalente în care are diferite grade de oxidare :

Număr de oxidare	+7	+5	+4	+1	0	-1
Exemple de combinații	Cl ₂ O ₇ HClO ₄	HClO ₃	ClO ₂	Cl ₂ O HClO	Cl ₂	HCl

COMBINAȚIILE CLORULUI CU HIDROGENUL

ACIDUL CLORHIDRIC, HCl

Răspîndire în natură. Acidul clorhidric este foarte puțin răspîndit în natură ; se găsește doar în cantități minime în gazele emanate de vulcani sau dizolvat în apa râurilor care vin din regiunile vulcanice.

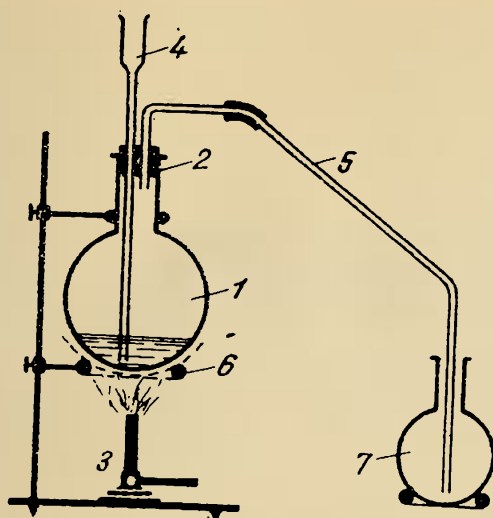


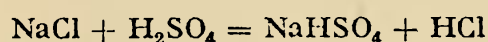
Fig. 127. Dispozitiv pentru prepararea acidului clorhidric în laborator :

1 – balon; 2 – dop; 3 – bec de gaz; 4 – pîlnie;
5 – tub de legătură; 6 – pînză metalică cu azbest;
7 – vas pentru colectarea acidului clorhidric gazos.

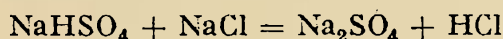
Prepararea acidului clorhidric poate fi efectuată într-un balon (fig. 127), în care se introduce o cantitate de clorură de sodiu măcinată; balonul se închide cu un dop, iar prin pîlnie, se adaugă, cu atenție, acid sulfuric (3 : 2). Balonul se încălzește; se degajă acid clorhidric gazos, care se colectează într-un balon sau vas.

Industrial, acidul clorhidric se prepară după mai multe metode, materia primă fiind fie clorura de sodiu, fie clorul.

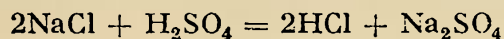
a) *Prepararea acidului clorhidric prin acțiunea acidului sulfuric asupra clorurii de sodiu.* Procesul are loc în două etape. În prima etapă, la o temperatură de circa 450°C, rezultă sulfat acid de sodiu :



care reacționează apoi la o temperatură mai înaltă, de circa 700°C, cu altă cantitate de clorură de sodiu :

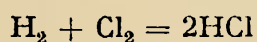


Reacția globală care se produce în cuptor între clorura de sodiu și acidul sulfuric este :



În afară de acid clorhidric se obține sulfat de sodiu ca subprodus.

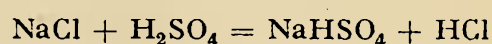
b) *Prepararea acidului clorhidric prin sinteză :*



este o metodă care din ce în ce tinde să înlocuiască celelalte procedee întrucît prezintă avantajul că folosește hidrogenul și clorul rezultate concomitent la electroliza clorurii de sodiu.

În suc gastric al animalelor și oamenilor se găsesc cantități foarte mici de acid clorhidric (0,30%), care ajută începerea procesului de digestie și apără organismul de unele infecții provocate de bacterii introduse o dată cu alimentele.

Preparare. În laborator, acidul clorhidric se obține în mod obișnuit prin acțiunea acidului sulfuric asupra clorurii de sodiu, la încălzire :



Acidul clorhidric fiind gaz, se degajă din amestecul de reacție pe măsură ce se formează, astfel încît reacția se desfășoară de la stînga spre dreapta.

Reactorul (soba) pentru sinteza acidului clorhidric este format dintr-un tub de cuarț sau de oțel (fig. 128) în care intră două țevi concentrice ce formează arzătorul. Prin una din țevi se introduce clorul și prin cealaltă hidrogenul, ambele gaze fiind sub presiune. Hidrogenul arde în clor cu o flacără foarte caldă (de aproape $2\,000^{\circ}\text{C}$); acidul clorhidric format trece în coloanele de absorbție. Prin acest procedeu se obține un acid clorhidric foarte pur.

Prepararea soluției de acid clorhidric. În mod obișnuit, acidul clorhidric se folosește sub formă de soluții concentrate.

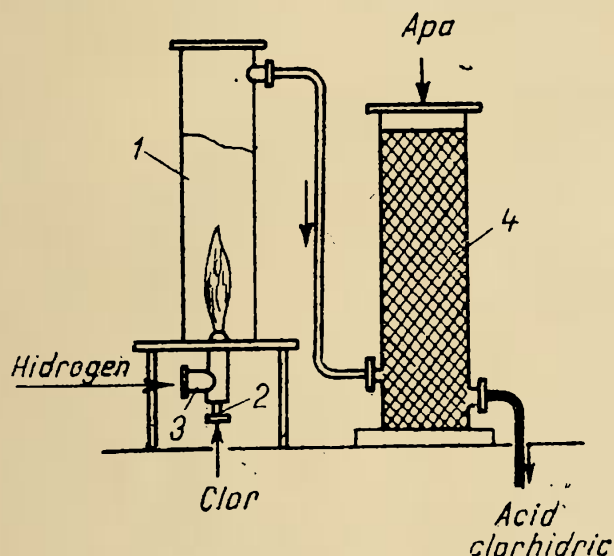


Fig. 128. Schema instalației pentru fabricarea acidului clorhidric prin sinteză:

1 – sobă pentru arderea hidrogenului; 2 – intrarea clorului în cuptor; 3 – intrarea hidrogenului în cuptor; 4 – coloană de absorbție.

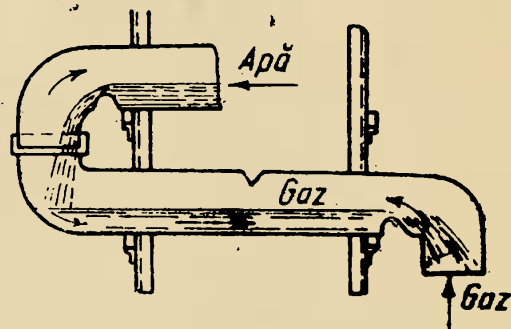


Fig. 129. Tuburi de absorbție în formă de S, din cuarț sau metalice.

Pentru dizolvare se folosesc tuburi de absorbție din cuarț în formă de S, așezate unul deasupra altuia, formînd un turn, în care apa circulă de sus în jos, întîlnind acidul clorhidric gazos în contracurent (fig. 129). Soluția de acid clorhidric are o concentrație uzuală de aproximativ 36% HCl ($d = 1,19$).

Depozitarea și transportul soluției de acid clorhidric se face în damigene de sticlă, în vase de ceramică sau în rezervoare de oțel căptușite cu cauciuc. Acidul clorhidric gazos se comprimă în tuburi de oțel.

La noi în țară, aproape întreaga producție de acid clorhidric se fabrică în instalații de sinteză, cum sînt cele de la Combinatul chimic Tîrnăveni, Uzinele chimice Turda, Combinatul chimic Borzești etc.

Proprietăți fizice. Acidul clorhidric este un gaz incolor, cu miros înțepător. Se lichefiază la $-84,9^{\circ}\text{C}$ și se solidifică la $-114,8^{\circ}\text{C}$. El este de 1,3 ori mai greu decît aerul, din care cauză poate fi cules în vase ținute cu gura în sus. (Un litru de acid clorhidric gazos cîntărește 1,64 g.) Se poate lichefia cu ușurință.

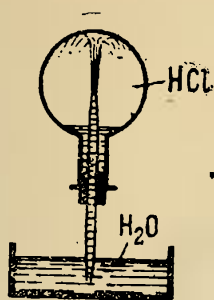


Fig. 130. Solubilitatea acidului clorhidric în apă.

Acidul clorhidric este foarte solubil în apă, cu dezvoltare de căldură; la temperatura obișnuită, un volum de apă dizolvă circa 450 volume acid clorhidric.

Astfel, dacă un balon de sticlă umplut cu acid clorhidric gazos și astupat cu un dop străbătut de un tub de sticlă (fig. 130) se răstoarnă introducând tubul de sticlă în apa dintr-un cristalizor (căreia i s-au adăugat câteva picături de soluție de turnesol albastru), acidul clorhidric se dizolvă în apă, producând un vid în interiorul balonului; apa se urcă prin aspirație în balon, țîșnind puternic prin vârful deschis al tubului. În același timp culoarea turnesolului se schimbă din albastru în roșu.

În contact cu aerul, acidul clorhidric în soluție concentrată (sau cel gazos) răspîndește o ceață formată din picături mici de soluție de acid clorhidric rezultate prin dizolvarea în vaporii de apă din aer, a acidului clorhidric gazos. De aceea, acidul clorhidric foarte concentrat se mai numește și *acid clorhidric fumans*.

La fierberea unei soluții saturate de acid clorhidric distilă vapori mai bogați în acid decît soluția; în modul acesta concentrația lichidului scade, iar punctul de fierbere crește. La 110°C distilă un acid clorhidric de compoziție constantă 20,2% HCl. Tot așa, la fierberea unei soluții diluate de acid clorhidric distilă vapori mai săraci în acid decît soluția, pînă cînd concentrația acesteia crește, iar la 110°C distilă un acid clorhidric de compoziție constantă 20,2%. Asemenea soluții cu punct de fierbere constant se numesc *amestecuri azeotrope*.

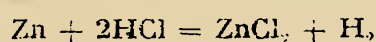
Proprietăți chimice. *Acidul clorhidric gazos* este un compus foarte stabil (se descompune la o temperatură peste 1 800°C). Activitatea lui ca acid este aproape inexistentă; numai la temperaturi înalte poate ataca unele metale. În prezență de urme de apă, el reacționează cu amoniacul și formează clorura de amoniu:



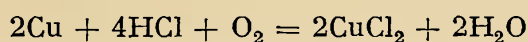
Astfel, dacă se apropie două vase, unul cu o soluție concentrată de amoniac și celălalt cu o soluție concentrată de acid clorhidric, se observă formarea unui fum alb: sînt particule de clorură de amoniu.

Soluția de acid clorhidric în apă este un acid tare, proprietate pe care nu o prezintă acidul clorhidric gazos; prin electroliza ei se descompune, în hidrogen și clor (pe cînd acidul clorhidric, în stare gazoasă sau lichefiat nu este un electrolit). Cu metalele formează cloruri.

Metalele situate înaintea hidrogenului în seria tensiunilor electrochimice înlocuiesc hidrogenul din acidul clorhidric; la unele metale reacția are loc la temperatura obișnuită, de exemplu în cazul zincului:



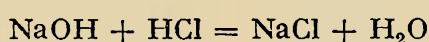
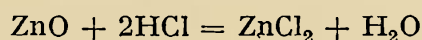
La alte metale este necesar un aport de căldură. Cuprul reacționează la rece cu acidul clorhidric numai în prezența oxigenului :



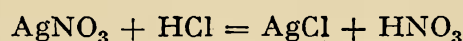
Aurul și platina nu reacționează cu acidul clorhidric.

Deoarece acidul clorhidric în soluție reacționează ușor cu metalele uzuale (Fe, Al, Ni, Sn), el nu poate fi manipulat în vase metalice.

Acidul clorhidric reacționează cu oxizii de metale și cu bazele, formînd o clorură și apă :

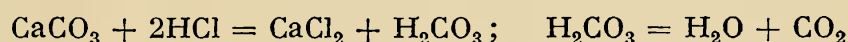


De asemenea reacționează și cu diferite săruri, formînd cloruri. Astfel, cu azotatul de argint, AgNO_3 , se obține clorură de argint, un precipitat alb, cu aspect brînzos, care este insolubil în acid azotic :



Reacția fiind caracteristică folosește la identificarea ionului Cl^-

Tot așa este caracteristică reacția între acidul clorhidric și carbonatul de calciu ; se produce o efervescență datorită degajării bioxidului de carbon rezultat prin descompunerea acidului carbonic, care este un compus foarte instabil :



Întrebuințări. Acidul clorhidric este unul dintre acizii cei mai folosiți atît în industrie, cît și în laborator. Astfel, el este consumat în cantități mari pentru fabricarea diferitelor cloruri anorganice (de exemplu, clorură de amoniu, de fier, de staniu, de zinc, de cupru etc.) și a unor produse organice importante ca : anilina, diferiți coloranți, clorura de vinil (materie primă pentru fabricarea unor materiale plastice), clorura de etil (anestezic cunoscut sub numele de „kelen“), apoi la extragerea gelatinei din oase (acidul clorhidric atacă materia osoasă și astfel rămîne gelatina) etc., la prepararea cărbunelui activ, a pămîntului decolorant, la tăbăcirea și vopsirea pieilor, la colorarea țesăturilor textile etc.

În metalurgie, acidul clorhidric este folosit pentru decapajul (curățirea) foilor de tablă de oțel care urmează să fie galvanizate. Împreună cu zinc se folosește (sub numele de „apă tare“) pentru lipit metale.

În laborator, acidul clorhidric se întrebuițează la prepararea clorului, hidrogenului, hidrogenului sulfurat, bioxidului de sulf etc.

Sărurile acidului clorhidric. *Clorurile* (sărurile acidului clorhidric) sînt substanțe solide cristalizate și, în general, solubile în apă. Insolubile sînt clorurile de argint, de mercur, de cupru ; foarte puțin solubilă este clorura de plumb.

Cele mai importante cloruri sînt : clorura de sodiu (sarea de bucătărie), NaCl , clorura de potasiu, KCl , clorura de zinc, ZnCl_2 , și clorura de argint, AgCl .

COMBINAȚIILE CLORULUI CU OXIGENUL

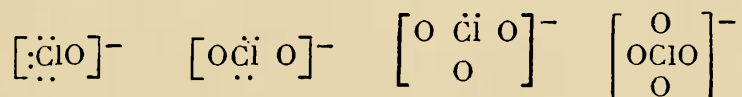
Clorul poate forma următorii oxizi : Cl_2O — monoxidul de clor ; ClO_2 — bioxidul de clor ; Cl_2O_6 — hexoxidul de clor ; Cl_2O_7 — heptoxidul de clor. Dintre aceștia, monoxidul și heptoxidul sînt anhidride.

Toți oxizii clorului sînt explozivi.

Oxoacizii clorului și sărurile lor au următoarele formule și denumiri :

HClO — acidul hipocloros	M^+ClO — hipocloriți
HClO_2 — acidul cloros	M^+ClO_2 — cloriți
HClO_3 — acidul cloric	M^+ClO_3 — clorați
HClO_4 — acidul percloric	M^+ClO_4 — perclorați

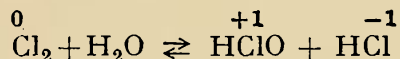
Cercetări cu raze X au arătat că structura ionilor hipoclorit, clorit, clorat și perclorat este :



Dintre oxoacizi, numai acidul percloric este cunoscut în stare liberă ; ceilalți acizi au fost obținuți numai în soluție. Sărurile lor sînt însă cunoscute în stare cristalină.

Cu cît oxoacizii clorului conțin mai mult oxigen în moleculă, cu atît crește și stabilitatea lor ; deci, puterea de oxidare descrește. Tăria acizilor crește de la acidul hipocloros la acidul percloric.

Acidul hipocloros, HClO . Acidul hipocloros se obține o dată cu acidul clorhidric prin acțiunea clorului asupra apei (formarea apei de clor). Are loc un proces de oxido-reducere (disproporționare), întrucît clorul, cînd trece în acid clorhidric, își schimbă numărul de oxidare de la zero la -1 , iar cînd trece în acid hipocloros își schimbă numărul de oxidare de la zero la $+1$:



Din cauza acizilor formați, soluția are caracter slab acid ; culoarea ei galbenă și mirosul caracteristic indică, însă, și prezența clorului liber, dovedind prin aceasta că reacția este reversibilă.

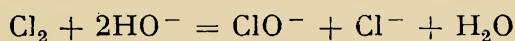
Pentru ca soluția să nu mai conțină clor liber, echilibrul reacției trebuie deplasat spre dreapta. Aceasta se poate realiza prin adăugarea, fie a unei substanțe oxidabile (care să lege oxigenul rezultat prin descompunerea acidului hipocloros ($\text{HClO} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}$), fie prin adăugarea unei baze (care să formeze cu cei doi acizi, sărurile respective).

Pentru ca soluția să conțină însă clor liber, echilibrul reacției trebuie deplasat spre stînga, ceea ce se poate realiza prin adăugarea de acid clorhidric.

Acidul hipocloros este foarte nestabil ; se descompune sub acțiunea luminii sau căldurii în acid clorhidric și oxigen. Din această cauză are

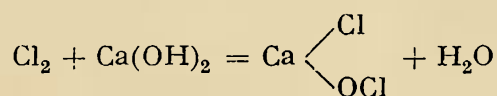
mare putere oxidantă și decolorantă; decolorează turnesolul și indigoul, pune în libertate iodul din ioduri și oxidează sărurile de mangan, plumb etc. la săruri cu grad superior de oxidare.

Sărurile acidului hipocloros — *hipocloriții*, $M^I ClO$, — se obțin prin acțiunea clorului asupra hidroxizilor alcalini, la rece :

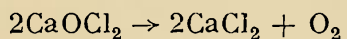


Ei se caracterizează printr-o mare putere oxidantă, din care cauză se folosesc drept decoloranți. Cei mai importanți sînt hipocloritul de sodiu și hipocloritul de potasiu. Aceștia fiind nestabili, se obțin numai sub formă de soluții.

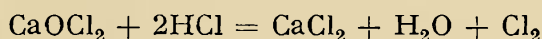
Clorura de var nu este o substanță unitară, ci un amestec de diferite săruri de calciu obținute prin trecerea unui curent de clor peste hidroxid de calciu uscat; componentul principal al clorurii de var este o sare mixtă a acidului hipocloros și acidului clorhidric :



Aceasta este o pulbere albă cu miros de clor, care în aer umed este descompusă de bioxidul de carbon, cu punerea în libertate a acidului hipocloros. (De aceea, clorura de var are o acțiune puternic oxidantă). Prin încălzire se descompune cu degajare de oxigen :



Prin tratare cu acid clorhidric pune clor în libertate :



Cantitatea de clor degajată la tratare cu acid clorhidric („clor activ“) este un criteriu de apreciere a calității clorurii de var.

Clorura de var se întrebuintează ca decolorant pentru bumbac, hîrtie, celuloză, ca dezinfectant ieftin pentru apele reziduale, ca insecticid, la clorurarea unor substanțe organice, ca dezinfectant contra ipeiței etc.

Acidul cloric, $HClO_3$. Acidul cloric se obține prin descompunerea acidului hipocloros sau prin tratarea cloratului de bariu cu acid sulfuric. Soluțiile apoase, mai ales cele concentrate, de acid cloric au putere oxidantă. Nu se cunoaște anhidrida acestui acid.

Sărurile acidului cloric — *clorații*, $M^I ClO_3$, — se obțin prin descompunerea hipocloriților :



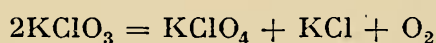
respectiv din reacția între clor și hidroxizii alcalini, la încălzire :



Sînt substanțe incolor, solubile în apă. La încălzire pun în libertate oxigen. Important este cloratul de potasiu, $KClO_3$.

Acidul percloric, HClO_4 . Acidul percloric este cel mai stabil dintre oxoacizii clorului. El se poate obține în stare liberă din sărurile lui, prin tratare cu acid sulfuric. Este un lichid incolor care fumează la aer și este solubil în apă. Prin încălzire se descompune, iar în prezența substanțelor organice explodează puternic. Puterea oxidantă a acidului percloric este mai slabă decât a celorlalți oxoacizi ai clorului. Anhidrida acidului percloric este heptoxidul de clor, Cl_2O_7 .

Sărurile acidului percloric — *perclorații*, $\text{M}^{\text{I}}\text{ClO}_4$, — sînt cei mai stabili compuși oxigenați ai clorului. Se prepară prin electroliza clorurii de potasiu sau de sodiu, la temperaturi înalte, sau prin încălzirea cloraților respectivi la temperaturi peste 400°C :



Percloratul de amoniu, NH_4ClO_4 , este folosit în industria explozivilor.

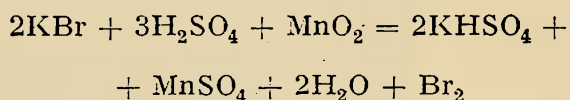
BROMUL, Br

Răspîndire în natură. Ca și clorul, bromul nu se găsește în stare liberă în natură ; se găsește însă sub formă de bromuri (de sodiu, de potasiu și de magneziu) în apa mărilor, alături de cloruri, dar în concentrație mică (0,001 — 0,007 %); cantități mari de bromură de magneziu se găsesc în Marea Moartă (4,8 %).

Bromurile însoțesc clorurile și în zăcămintele, aproximativ în aceeași proporție ca și apa mărilor (1 : 3 000). De exemplu, la Stassfurth (R.F.G.) sînt zăcămintele de carnalit care conțin și brom (*brom-carnalit*, $\text{MgBr}_2 \cdot \text{KBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Mici cantități de brom se găsesc în apele sondelor petroliere. Unele plante și animale marine conțin brom în organism.

Preparare. În *laborator*, bromul se prepară tratînd o bromură cu acid sulfuric în prezența unui oxidant, de obicei bioxid de mangan :



Pentru aceasta, într-un balon de sticlă (fig. 131), se introduce bromură de potasiu (sau de sodiu) și bioxid de mangan, iar prin pîlnie se toarnă acid sulfuric (2 : 1). Balonul se încălzește; vaporii de brom rezultați trec într-un tub în formă de U, răcit cu apă și gheață, în care se condensează. (Vaporii necondensați sînt opriți

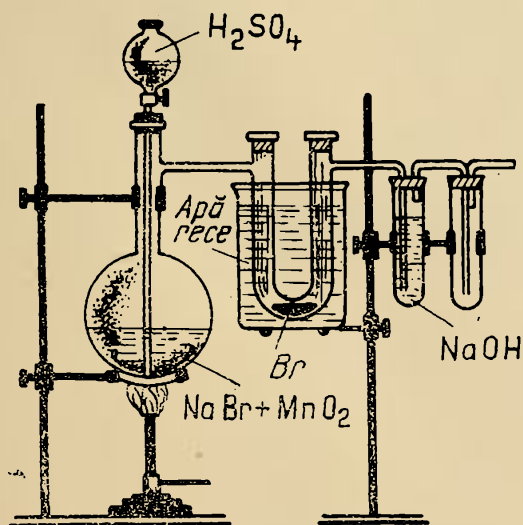
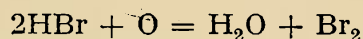


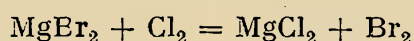
Fig. 131. Prepararea bromului în laborator.

de soluția de hidroxid de sodiu, într-o eprubetă legată cu tubul în formă de U.)

În principiu, reacția constă în oxidarea acidului bromhidric la brom :



Prepararea *industrială* a bromului se bazează pe proprietatea pe care o are clorul de a înlocui bromul din compuşii săi. În acest scop, în apele rămase de la extracția sărurilor minereurilor care conțin bromuri (ape mame) se introduce un curent de clor :



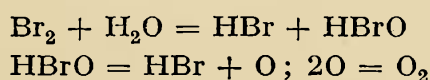
Operația se face în coloane în care circulă clorul gazos în contracurent cu apele ce conțin brom. Bromul gazos obținut este apoi condensat în răcitoare.

În unele țări, bromul se extrage din apa mării, prin tratarea cu clor, în vederea înlocuirii bromului din bromura de magneziu.

Bromul (ca și iodul) se mai poate extrage și din apele sondelor petroliere supuse, de asemenea, acțiunii clorului.

Proprietăți. Bromul este singurul nemetal lichid în condiții obișnuite. Are culoarea roșie-brună. Din cauza punctului de fierbere foarte scăzut ($58,8^\circ \text{C}$), la temperatura normală bromul emite vapori de culoare brună-roșiatică. Prin solidificare (la $-7,3^\circ \text{C}$) trece într-o masă cristalină cu un slab luciu metalic.

Bromul se dizolvă puțin în apă (3,55 g în 100 g apă, la 20°C) formînd *apa de brom*, care este un oxidant mai slab decît apa de clor :



Mai bine se dizolvă în dizolvanți organici (sulfură de carbon, benzen, cloroform, tetraclorură de carbon etc.). De aceea poate fi extras dintr-o soluție diluată, folosind dizolvanți organici.

Bromul fiind mai puțin reactiv decît clorul poate fi înlocuit de clor din combinațiile sale cu hidrogenul și cu metalele :



Astfel, dacă la o soluție de bromură de potasiu se adaugă apă de clor și se agită, soluția incoloră se colorează în galben-brun din cauza dizolvării în apă a bromului pus în libertate de către clor. Dacă în continuare se adaugă cloroform și se agită, după repaus se observă separarea a două straturi: un strat inferior de cloroform, colorat în brun de către bromul extras din soluția apoasă, și deasupra un strat de lichid incolor—soluția de clorură de potasiu.

Reacția servește la identificarea bromului.

Bromul reacționează cu hidrogenul la încălzire, în prezență de catalizatori, formînd acidul bromhidric, HBr. El se poate combina direct și cu nemetalele (excepție fac oxigenul, azotul și carbonul), de cele mai multe ori foarte energic. De asemenea se combină direct cu metalele formînd bromuri. Platina nu este atacată de brom.

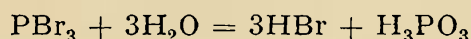
Bromul distruge substanțele organice; de aceea, sticlele care conțin brom nu se închid cu dopuri de cauciuc sau de plută.

Bromul are un miros iritant și o acțiune dăunătoare asupra mucoaselor organelor respiratorii; chiar în concentrație foarte mică atacă pielea provocând răni dureroase.

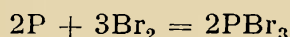
Întrebuințări. Bromul folosește la prepararea unor compuși organici: coloranți, gaze lacrimogene (de exemplu, bromacetona) etc. Fiind oxidant are întrebuințări ca antiseptic și dezinfectant.

ACIDUL BROMHIDRIC, HBr

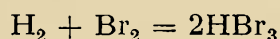
Preparare. Acidul bromhidric se poate prepara prin acțiunea acidului sulfuric asupra unei bromuri. Deoarece acidul bromhidric format este însă oxidat ușor de acidul sulfuric concentrat, pentru obținerea lui în stare pură se preferă metoda prin hidroliza tribromurii de fosfor (când rezultă și acid fosforos, H_3PO_3):



Tribromura de fosfor se prepară la rândul ei din fosfor roșu și brom:



Acidul bromhidric mai poate fi obținut prin sinteză, trecând vapori de brom și hidrogen, la $200-300^\circ\text{C}$, printr-un tub, peste o sîrmă de platină sau peste cărbune activ:



Proprietăți. Acidul bromhidric este un gaz incolor, cu miros înecăcios și foarte solubil în apă (1 vol. H_2O dizolvă 600 vol. acid bromhidric, la 0°C). În stare de gaz nu are proprietăți acide; soluția lui în apă este însă puternic acidă. Cu unele metale sau cu oxizi sau hidroxizi de metale dă reacții similare acidului clorhidric.

Întrebuințări. Acidul bromhidric este folosit la prepararea unor bromuri, coloranți organici etc.

Sărurile acidului bromhidric. *Bromurile* (sărurile acidului bromhidric) se aseamănă mult cu clorurile. Toate sînt solubile în apă, afară de bromura de argint, bromura de mercur și bromura de plumb. Bromurile solubile reacționează cu azotatul de argint, formînd bromură de argint:



un precipitat brînzos, de culoare gălbuie. (Reacția folosește la identificarea ionului Br^- .) Fiind foarte sensibilă la acțiunea luminii, bromura de argint este întrebuințată în fotografie.

Importante sînt, de asemenea, bromura de sodiu și bromura de potasiu, folosite în medicină drept somnifere.

IODUL, J

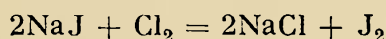
Răspîndire în natură. Iodul este foarte răspîndit în natură, dar se găsește în cantități atît de mici în scoarța pămîntului, încît extragerea lui este anevoioasă. Sub formă de iodați însoțește azotatul de potasiu sau azotatul de sodiu, chiar pînă la proporția de 1% ; sub formă de ioduri însoțește, de obicei, clorurile și bromurile, însă în concentrație mult mai mică decît acestea. Cantități mari de iod se găsesc în apa mărilor, deși concentrația este numai 2—3 mg J/l. Cum algele marine extrag iodul din apa de mare, cenușa lor conține iod (sub formă de iodură de potasiu în concentrație pînă la 0,4%). Apele sondelor petroliere conțin 25—60g J/m³. Unele ape minerale conțin de asemenea iod.

Și unele organe animale, ca de exemplu glanda tiroidă și ficatul unor pești conțin iod. (Prezența iodului în glanda tiroidă are un rol important în funcționarea normală a organismului, astfel încît un exces sau o lipsă de iod în organism este cauza unor grave tulburări.)

Preparare. În *laborator* iodul se poate prepara prin acțiunea acidului sulfuric asupra unei ioduri, în prezență de bioxid de mangan :



sau prin tratarea unor ioduri cu clor :



Industrial, iodul se poate extrage din cenușa algelor marine, unde se găsește sub formă de ioduri. Obținerea iodului din ioduri se face apoi prin electroliză sau prin încălzire cu bioxid de mangan și acid sulfuric.

Iodul se extrage uneori din apele sondelor petroliere prin tratarea apei de sondă cu un azotit (de sodiu sau de potasiu), în prezența acidului sulfuric. Iodul este adsorbit de cărbune activ, din care apoi se extrage.

Cantități mari de iod se obțin din apele mame rămase de la extragerea azotatului de sodiu, unde se găsește sub formă de iodat de sodiu, NaJO₃.

Proprietăți. Iodul este o substanță solidă, cristalizată în sistemul rhombic, de culoare violetă-cenușie și cu aspect metalic. Are un miros caracteristic. Încălzit în condiții normale trece direct în stare de vapori, adică *sublimează*. Deși punctul de fierbere al iodului este de 184° C, el are presiune de vapori mare chiar la temperatura camerei. De aceea, pe partea de sus a pereților vasului în care se păstrează, cu timpul se depun cristale de iod.

Iodul este foarte puțin solubil în apă (0,029 g în 100 g apă, la 20° C) dînd o soluție de culoare galbenă-brună. Pentru a înlesni solubilizarea iodului, se adaugă în apă o cantitate mică de iodură de potasiu (sau iodură de sodiu); se formează o soluție de iod-iodură de potasiu, în care iodul are toate proprietățile iodului în stare liberă.

Soluția de iod-iodură de potasiu conține complexul KJ₃, ionul J₃⁻ comportîndu-se ca un amestec al moleculei de J₂ și ionului monovalent J⁻.

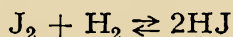
Iodul se dizolvă bine în dizolvanți organici, ca : sulfură de carbon, cloroform, tetraclorură de carbon (soluțiile au o culoare violetă), alcool, eter, acetonă (soluțiile au o culoare brună) etc. Cu ajutorul acestor dizolvanți se poate extrage iodul din soluțiile lui apoase. Astfel, dacă într-o eprubetă se amestecă cu cloroform o cantitate de soluție apoasă de iod proaspăt preparată și se agită puternic, după un timp se separă două straturi : un strat inferior de cloroform, colorat în violet de către iodul extras din soluția apoasă și deasupra stratul apos, decolorat.

Diferitele culori date de iod, în diferiți dizolvanți organici, par să fie datorite diferenței între forțele de atracție care există între moleculele de iod și dizolvanți. Colorațiile violet se atribuie dizolvării iodului în dizolvanții respectivi ; colorațiile brune sînt atribuite formării unor combinații moleculare între iod și moleculele dizolvantului.

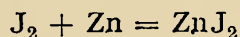
Iodul colorează pielea și hîrtia în galben ; el atacă pluta, din care cauză trebuie păstrat în vase cu dop de sticlă șlefuit.

Proprietatea caracteristică a iodului este colorarea în albastru intens a unei soluții reci de amidon. (Culoarea albastră dispăre prin încălzire la circa 100 °C, dar reapare prin răcire.) Dacă în loc de soluție de iod se folosește o soluție de iodură de potasiu, proaspăt preparată, nu se observă apariția culorii albastre. Aceasta dovedește că colorația este dată de iodul liber și nu de iodul din combinații. Reacția cu amidonul folosește la identificarea iodului.

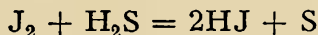
Iodul este mai puțin reactiv decît clorul și bromul. El se combină mai greu cu hidrogenul (numai prin încălzire) ;



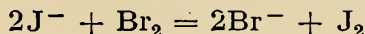
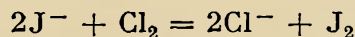
Se combină direct cu sulful și fosforul, cum și cu majoritatea metalelor. Astfel, dacă în apă se amestecă pulbere de zinc cu cristale de iod, soluția obținută este incoloră ; se formează iodură de zinc, incoloră, care este solubilă în apă :



Iodul nu se combină direct cu oxigenul. El oxidează hidrogenul sulfurat pînă la sulf :



Clorul și bromul scot iodul din combinațiile lui :

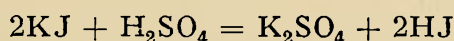


Vaporii de iod sînt toxici și produc inflamații puternice ale mucoaselor nazale și ale ochilor.

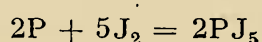
Întrebuințări. Iodul este folosit în industria chimică organică pentru prepararea unor coloranți (cum sînt cei de ftaleină), la prepararea iodoformului, a tincturii de iod (un dezinfectant foarte mult întrebuințat) etc.). De asemenea se folosește pentru prepararea unor săruri necesare în tehnica fotografică, la fabricarea unor săpunuri medicinale, medicamente etc. Consumat în cantități mari este toxic.

ACIDUL IODHIDRIC, HJ

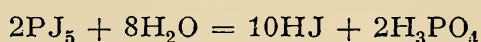
Preparare. Acidul iodhidric se poate prepara prin reacția între acidul sulfuric și iodura de potasiu sau de sodiu :



Deoarece în timpul reacției se pune însă în libertate și o mare cantitate de iod (prin oxidarea acidului iodhidric de către acidul sulfuric) pentru obținerea acidului iodhidric pur se preferă hidroliza pentaoxidului de fosfor. Aceasta rezultă ca produs intermediar prin acțiunea iodului asupra fosforului roșu, în prezența apei :



El reacționează imediat cu apa, formînd acid iodhidric și acid fosforic :

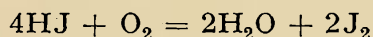


Acidul iodhidric poate fi obținut și din componente prin sinteză, în prezența platinei. Randamentul acestei reacții nu este însă satisfăcător, deoarece acidul iodhidric format se descompune parțial.

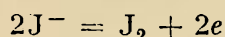
Proprietăți. Acidul iodhidric este un gaz incolor, cu miros care amintește mirosul acizilor bromhidric și clorhidric. El fumegă în aer. În apă se dizolvă foarte bine (1 vol. apă dizolvă 425 vol. acid iodhidric, la 10°C); soluția apoasă are o reacție puternic acidă.

Acidul iodhidric gazos în soluție este stabil la temperatura obișnuită; prin încălzire însă începe să se descompună. Cînd este amestecat cu brom sau clor se formează acid clorhidric sau acid bromhidric și iodul este pus în libertate.

În soluție este oxidat de oxidanți puternici pînă la iod. Astfel, dacă se adaugă bioxid de mangan într-o soluție de acid iodhidric, pe pereții vasului se depune iod sub formă de cristale. Aceeași acțiune o are oxigenul atmosferic, însă în măsură mai slabă :



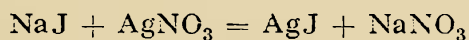
Din cauza ușurinței cu care cedează electroni, acidul iodhidric este un reducător puternic :



Acidul iodhidric reacționează cu unele metale, de exemplu cu zincul și magneziul; se formează iodura respectivă și hidrogenul este pus în libertate. În același mod reacționează cu unii oxizi și hidroxizi, cu formare de iodură și apă.

Întrebuințări. Acidul iodhidric are puține întrebuințări. Soluția concentrată de acid iodhidric este folosită la fabricarea unor coloranți și în cosmetică.

Sărurile acidului iodhidric. *Iodurile* (sărurile acidului iodhidric) se aseamănă cu clorurile și bromurile; ele sînt însă mai puțin stabile și mai puțin solubile decît acestea. Iodurile solubile reacționează cu azotatul de argint, formînd un precipitat galben de iodură de argint:



Iodurile metalelor grele sînt în general colorate (iodura de mercur este roșie, iodura de plumb este galbenă etc.).

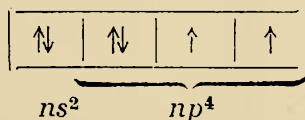
Cele mai importante ioduri sînt iodura de sodiu, NaJ, și iodura de potasiu, KJ, folosite în medicină.

GRUPA A VI-A PRINCIPALĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

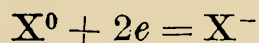
Grupa a VI-a principală a sistemului periodic cuprinde elementele *oxigen*, O, *sulf*, S, *seleniu*, Se, *telur*, Te și elementul radioactiv *poloniu*, Po.

Atomii acestor elemente au stratul electronic exterior format din șase electroni :



de aceea pot accepta doi electroni și iau configurația electronică a gazului rar cel mai apropiat în sistem.

Cu elemente puternic electropozitive pot forma combinații ionice în care elementele grupei a VI-a principale sînt întotdeauna *bivalent negative*, iar în soluții pot avea rol de *anion* :



Atomii elementelor grupei a VI-a principale își pot completa octetul lor electronic și prin formarea a două *legături covalente*; de exemplu, în combinațiile cu hidrogenul: H_2O , H_2S etc.

La formarea acestor covalențe intervin cei doi electroni *p* necuplați din stratul electronic exterior.

Cu excepția oxigenului, atomii elementelor grupei a VI-a principale pot avea și numere superioare de oxidare, manifestînd drept covalență maximă, valența șase (corespunzător numărului grupei).

Comportarea deosebită a oxigenului este datorită faptului că electronii lui sînt legați foarte puternic (ceea ce se explică prin sarcina nucleară efectivă foarte mare față de o rază atomică relativ mică). Din cauza potențialului de ionizare foarte mare a oxigenului, nici un atom

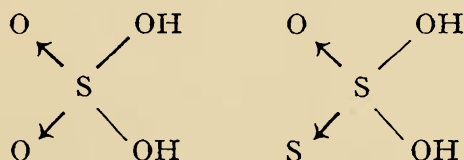
de alt element nu poate să-i smulgă electroni din învelișul exterior. Ca urmare, în combinații, oxigenul constituie totdeauna componentul negativ.

Nici în combinații covalente, oxigenul nu poate manifesta grade de oxidare mai mari decât doi, întrucât stratul electronic cu număr cuantic $n = 2$, în care se găsesc cei șase electroni exteriori, nu cuprinde decât patru orbitali, care pot fi ocupați de opt electroni, ceea ce se realizează prin formarea a două covalențe. La omologii oxigenului însă, stratul în care se găsesc electronii exteriori, avînd un număr cuantic mai mare de $n = 2$, cuprinde și orbitali d . Dar, pentru ca omologii oxigenului să manifeste mai mult de două covalențe, trebuie ca o parte din electronii stratului exterior să fie promovați în orbitali d din același strat. De aceea combinațiile în care elementele manifestă covalențe superioare derivă de la stări activate ale atomilor și nu de la stările fundamentale.

Atomii de sulf, seleniu, telur pot forma și combinații în care sînt legați coordinativ, avînd rol de donori de electroni.

Perechile de electroni neparticipanți care pot forma legături coordinative sînt perechea de electroni p și perechea de electroni s din stratul electronic exterior (uneori, și electronii d).

Datorită faptului că în stratul electronic exterior au șase electroni, atomii elementelor grupei a VI-a principale pot avea rol și de acceptori de electroni. Această proprietate se manifestă mai ales la oxigen, care formează un număr mare de oxoacizi. Sulful poate înlocui oxigenul în mulți din acești oxoacizi, formînd tioacizi, în care de asemenea are rol de acceptor de electroni. Se pot da ca exemplu acidul sulfuric și acidul tiosulfuric :



Proprietățile fizice ale elementelor grupei a VI-a principale sînt arătate în tabela 33.

Molecula oxigenului este biatomică, pe cînd celelalte elemente au molecule biatomice numai la temperaturi destul de înalte (cînd sînt în stare

Tabela 33

Caracteristicile elementelor din grupa a VI-a principală a sistemului periodic

Caracteristici	Oxigen O	Sulf S	Seleniu Se	Telur Te
Numărul atomic	8	16	34	52
Configurația electronică exterioară	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$
Masa atomică	15,999	32,064	78,96	127,60
Densitatea, (s) g/cm ³	1,27	2,06	4,82	6,25
Punctul de topire, °C	-218,9	118,95	220,2	452,0
Punctul de fierbere, °C	-182,9	444,60	688	1390
Potențialul de ionizare, eV	13,614	10,367	9,750	9,01
Afinitatea pentru electron, eV	-7,28	-3,44	-4,21	—
Electronegativitatea (Pauling)	3,5	2,5	2,4	2,1
Raza de covalență, Å	0,74	1,04	1,17	1,37
Raza ionică (pt. X^{2-}), Å	1,40	1,84	1,98	2,21

de vapori). În stare solidă, moleculele acestor elemente pot cuprinde pînă la opt atomi.

Toate elementele există în mai multe modificații alotropice.

Prin faptul că atomii acestor elemente pot accepta electroni, ei au caracter electronegativ. Cu creșterea numărului atomic, acest caracter slăbește. Cel mai puternic se manifestă caracterul electronegativ la oxigen și la sulf; seleniul și telurul fac trecerea spre metale. Astfel, seleniul, pe lângă modificarea alotropică obișnuită, are și una metalică, iar modificarea alotropică obișnuită a telurului este cea metalică; de asemenea pot forma unele săruri în care au rol de component electropozitiv (de exemplu TeSO_4). Poloniul, ultimul element din grupă, are caracter metalic mai pronunțat (în soluție apoasă poate apare sub formă de ioni pozitivi).

Cu hidrogenul, elementele grupei a VI-a principale formează combinații de tipul H_2X , în care manifestă covalența normală a grupei. Pe cînd apa este neutră, hidrurile celorlalte elemente sînt însă acizi slabi.

Intensificarea caracterului acid al combinațiilor H_2X se datorește, după teoria lui Kossel, creșterii razei ionului negativ; protonul se desprinde cu atît mai ușor cu cît raza ionică este mai mare (deci ecranarea datorită straturilor electronice este mai mare).

Cu oxigenul, elementele acestei grupe formează oxizi de tipul XO_2 și XO_3 . Acești oxizi sînt anhidride acide.

OXIGENUL, O

Răspîndirea în natură. Oxigenul este unul dintre cele mai răspîndite elemente în natură. El formează jumătate din scoarța pămîntului (inclusiv atmosfera).

În stare liberă, oxigenul se găsește în aerul atmosferic, constituind a cincea parte din acesta (20,9% în volume, respectiv 23% în masă); în straturile superioare ale atmosferei (peste 60 km înălțime) acest procent este mai scăzut.

Cea mai mare cantitate de oxigen din natură se găsește însă sub formă de combinații: astfel, numai în apă, el se găsește în proporție de 88,81% (în masă). De asemenea, majoritatea mineralelor conțin oxigen în compoziția lor.

În natură există un continuu consum de oxigen, datorită proceselor de respirație animală, putrefacțiilor și, mai ales, industriilor care consumă cantități enorme de aer pentru combustie. Aceasta ar trebui să ducă la o permanentă scădere a procentului de oxigen din aer și la o creștere a conținutului de bioxid de carbon. Pierderea este însă compensată prin punerea în libertate a oxigenului din bioxid de carbon, în urma procesului de asimilație clorofiliană a plantelor, sub acțiunea luminii solare. Prin aceasta se menține un circuit al oxigenului în natură.

Preparare. Oxigenul se obține din substanțe care îl conțin și îl cedează ușor.

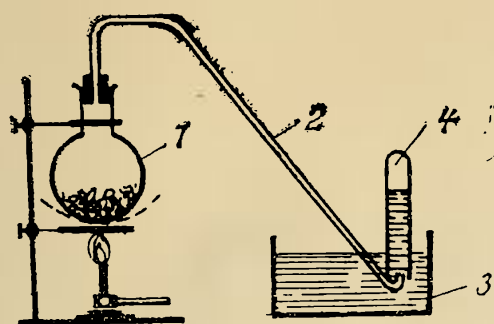
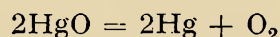
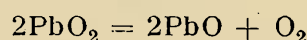
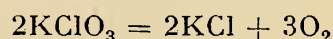


Fig. 132. Dispozitiv pentru prepararea oxigenului în laborator :

1 — balon cu amestec de clorat de potasiu și bioxid de mangan; 2 — tub de culegere; 3 — cristalizor cu apă; 4 — eprubetă pentru colectarea oxigenului.

În laborator, oxigenul se obține din clorat de potasiu, permanganat de potasiu, bioxid de plumb, oxid roșu de mercur etc. prin descompunere termică



Aceste descompuneri au loc la temperaturi destul de înalte; de aceea se adaugă catalizatori. De exemplu, descompunerea cloratului de potasiu, care în mod obișnuit are loc la temperatură de circa 370°C , în

prezența bioxidului de mangan se produce la aproape 280°C .

Pentru prepararea unor cantități mai mari de oxigen, în laborator se încălzește un amestec de clorat de potasiu și bioxid de mangan într-un balon de sticlă prevăzut cu un tub de culegere (fig. 132).

Industrial, oxigenul se obține prin două metode :

a) *Distilarea fracționată a aerului lichid (procedeul Linde)*. În mod curent, oxigenul se obține din aer, care, fiind un amestec de diferite gaze, poate fi separat în componente pe baza diferenței dintre punctele de fierbere ale gazelor componente. În acest scop, aerul este lichefiat la temperatură joasă, apoi supus unei distilări fracționate. Întâi distilă azotul, care are punctul de fierbere de $-195,8^\circ\text{C}$ și apoi oxigenul, al cărui punct de fierbere este $-182,96^\circ\text{C}$.

Asemănător este procedeul lichefierii fracționate a aerului (*procedeul Claude*).

b) *Electroliza apei*. Oxigenul se poate prepara o dată cu hidrogenul prin electroliza apei.

Oxigenul obținut prin oricare dintre metodele tehnice este comprimat la 150 at în tuburi de oțel, pentru a fi dat în consum.

Proprietăți fizice. Oxigenul este un gaz fără miros și fără gust. În strat subțire este incolor; în strat mai gros apare albastrui. Este de 1,1 ori mai greu decât aerul. Oxigenul se dizolvă în apă, deși în cantitate mică (la 20°C se dizolvă 3,11% în volume), făcând astfel posibilă viața animalelor din apă. Prin lichefiere, oxigenul trece într-un lichid de culoare albastră, care prin solidificare se transformă într-o masă cu aspect de zăpadă albastruie.

Structura moleculei de oxigen. În condiții obișnuite, molecula oxigenului este biatomică; ea este foarte stabilă.

Unele comportări ale oxigenului arată că formula $\text{O} = \text{O}$, atribuită moleculei lui, nu corespunde întru totul. De aceea, L. Pauling admite că atomii de oxigen sînt uniți în moleculă prin trei legături, și anume o covalență simplă și două legături formate din câte trei electroni (legă-

turi trielectronice), ceea ce se reprezintă prin formula $:O \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\parallel}} O:$ (liniuța reprezentînd covalența).

Proprietăți chimice. Oxigenul este foarte reactiv. După fluor este elementul cel mai electronegativ. Se combină cu cele mai multe elemente, formînd oxizi, reacții însoțite totdeauna de degajare de căldură și chiar de lumină; ele se desfășoară diferit după natura elementului respectiv și după condițiile de reacție. Astfel, sodiul, la rece, se oxidează imperceptibil; la temperatură ridicată, reacția se desfășoară însă energic și rezultă peroxidul de sodiu, Na_2O_2 . Magneziul, după ce este aprins, arde cu lumină puternică albă și formează oxidul de magneziu, MgO . Aluminiul, ca și fierul, necesită o temperatură mult mai înaltă pentru a putea arde în oxigen; rezultă oxidul de aluminiu, Al_2O_3 , respectiv oxidul de fier, Fe_3O_4 . Metalele prețioase (aurul, platina) nu se combină direct cu oxigenul. (Oxizii lor se obțin pe cale indirectă.)

Pentru demonstrarea reactivității oxigenului cu metale se umplu cu oxigen două vase de sticlă prevăzute cu cîte o placă de închidere de care sînt fixate, la una o spirală de sîrmă de magneziu, iar la cealaltă, o spirală de sîrmă de fier. La capătul spiralelor sînt fixate bucățele de iască ce sînt aprinse și introduse în vasele cu oxigen; sîrma de magneziu arde cu flacără orbitoare, pe cînd sîrma de fier arde fără flacără, dar răspîndind scînteii.

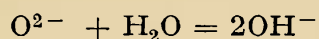
Și nemetalele reacționează diferit cu oxigenul. Astfel, fosforul alb se aprinde la ușoară încălzire și trece în pentoxid de fosfor, P_2O_5 . Sulful trebuie în prealabil aprins pentru ca să se desfășoare arderea lui în oxigen; se formează bioxid de sulf, SO_2 . Carbonul arde în oxigen numai după ce a fost puternic încălzit; se produce bioxid de carbon, CO_2 .

Pentru demonstrație, în trei vase umplute cu oxigen se introduc, fixate la capătul unor sîrme groase: 1) un creuzet cu o bucățică mică de fosfor alb aprins (prin atingere cu o sîrmă fierbinte); 2) un creuzet cu o bucățică de sulf aprins; 3) o bucățică de cărbune încălzit pînă la roșu în flacăra unui bec. Fosforul arde cu flacără vie, iar vasul respectiv se umple cu un fum alb de pentoxid de fosfor; sulful arde cu flacără albăstruie, iar vasul respectiv se umple cu un fum alb cu miros înțepător de bioxid de sulf (identificat prin puterea lui reducătoare: decolorarea unei hîrtii îmbibate cu o soluție diluată de permanganat de potasiu); cărbunele arde cu lumină puternică, iar vasul se umple cu bioxid de carbon (identificat după formarea precipitatului insolubil de carbonat de calciu, $CaCO_3$, rezultat la introducerea în vas a unei soluții de hidroxid de calciu).

Unii oxizi inferiori se pot combina cu oxigenul trecînd într-un grad superior de oxidare. Astfel, oxidul de azot, NO , se combină la rece cu oxigenul și trece în bioxid de azot, NO_2 ; oxidul de carbon, CO , arde în oxigen trecînd în bioxid de carbon, CO_2 ; bioxidul de sulf, SO_2 , se combină cu oxigenul la cald, în prezență de catalizator, și trece în trioxid de sulf, SO_3 etc.

În oxizi, legătura element-oxigen are un caracter care variază între pur ionic și pur covalent, după natura elementului. Astfel, la oxizii metalelor alcaline, ca de exemplu Na_2O , legătura element-oxigen este electrovalentă. Formarea ionului O^{2-} din oxigen molecular necesită însă un consum mare de energie (227 kcal/mol). De aceea, el nu există decît în rețele cristaline

care au energia de rețea foarte mare. Oxizii ionici sînt stabili numai în stare solidă ; în prezența apei, ionul O^{2-} trece imediat în ioni hidroxid :



Pe măsură ce sarcina ionului pozitiv crește și volumul său se micșorează, legătura element-oxigen capătă caracter covalent, ca de exemplu la BeO sau B_2O_3 . (La acești oxizi, energia de rețea este insuficientă ca să permită o ionizare completă.) Oxizii elementelor cu valențe superioare, ca de exemplu CO_2 , oxizii de azot, de fosfor, sulf, sînt compuși moleculari pur covalenți. Ei pot fi gaze, lichide sau solide.

Din punct de vedere chimic, oxizii sînt clasificați după caracterul lor acid sau bazic în sistem apos (v. „Oxizi“)

Din cauza afinității lui pentru hidrogen, oxigenul reacționează cu compușii care conțin hidrogen. Importante sînt îndeosebi reacțiile oxigenului cu combinațiile organice, care conțin hidrogen și carbon (din reacții rezultă apă și bioxid de carbon) ; ele stau la baza procesului de ardere a combustibililor.

Combustii. Oxidările însoțite de o energică degajare de căldură și lumină se numesc *arderi vii* sau *combustii*. Astfel, arderea în oxigen a carbonului, fosforului, sulfului, fierului etc. sînt combustii. Deoarece oxigenul la temperatura obișnuită are o reactivitate mică, pentru ca să aibă loc combustia este necesară o încălzire prealabilă a substanțelor pînă la atingerea unei anumite temperaturi, numită *punctul de aprindere*, după care căldura dezvoltată de reacția de oxidare întreține singură oxidarea. Uneori, din cauza energiei degajate în timpul reacției, punctul de aprindere este depășit și oxidarea decurge tot mai energic. Astfel, cînd se aprinde o panglică de magneziu (la circa $750^{\circ}C$), arderea este însoțită de lumină orbitoare, iar temperatura poate ajunge pînă la $3\ 000^{\circ}C$.

Punctul de aprindere diferă de la o substanță la alta. Deoarece depinde de o serie de factori, — de exemplu la substanțe solide de forma și de starea lor de diviziune, la substanțe gazoase de presiunea la care se găsesc etc., — el nu este o constantă a substanței respective. Astfel, fierul sub formă de pulbere se aprinde ușor în oxigen și arde răspîndind scînteii, pe cînd o bucată masivă de fier trebuie încălzită la o temperatură foarte înaltă ca să se poată oxida.

În aer, oxidarea este mult mai lentă decît în oxigen. De exemplu, metanul se aprinde în aer la o temperatură de $650-750^{\circ}C$, iar în oxigen la $556-700^{\circ}C$; alcoolul se aprinde în aer la $558^{\circ}C$, iar în oxigen la $425^{\circ}C$; fierul poate arde în oxigen, dar nu în aer.

Faptul că în oxigen pur toate reacțiile de ardere se desfășoară mai intens decît în aer se datorește existenței în aer a azotului, care nu întreține arderea și consumă din căldura degajată în timpul reacției de oxidare pentru propria lui încălzire pînă la punctul de aprindere a substanței supuse arderii. Un exemplu îl prezintă însăși reacția de recunoaștere a oxigenului, și anume arderea cu flacără vie în atmosfera de oxigen a unui bețișor de lemn care abia arde, fără flacără, în aer.

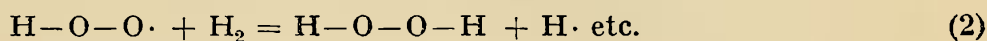
De aceea, pentru intensificarea reacțiilor de oxidare care stau la baza unor procedee tehnice se mărește proporția de oxigen din

aerul folosit la oxidare, sau, în anumite cazuri, se întrebuintează chiar oxigen pur.

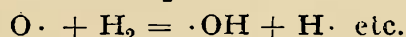
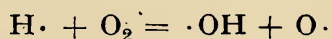
Cîteodată reacțiile de oxidare sînt atît de energice, încît se transformă în *explozii*. De exemplu, amestecul de aer și gaze combustibile (hidrogen, acetilenă, metan etc.) sau vapori de substanțe inflamabile (benzină, eter, sulfură de carbon, acetonă etc.) explodează.

Combinarea oxigenului cu hidrogenul pentru a forma apa se face după mecanismul reacțiilor înlanțuite (v. „Reacții înlanțuite“). La temperaturi sub 450°C, reacția se produce dacă în sistem există atomi liberi de hidrogen, care să inițieze lanțuri de reacție. Cînd reacția, care este puternic exotermă, are loc într-un spațiu închis, creșterea bruscă a presiunii datorită dilatării gazelor în urma ridicării temperaturii produse de căldura de reacție, cum și creșterea numărului de molecule de gaz care rezultă din reacție, determină apariția exploziei.

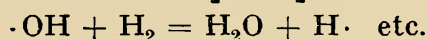
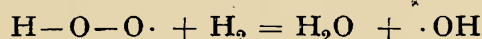
Desfășurarea reacției se face prin atomi și radicali liberi. La reacția dintre hidrogen și oxigen, în primul stadiu, la temperaturi mai joase, în cursul reacției înlanțuite se poate forma și apă oxigenată, H_2O_2 :



La temperaturi mai înalte, reacția (1) se poate desfășura astfel:



Iar reacția (2) se poate desfășura în modul următor:



În realitate, mecanismul reacției este însă cu mult mai complicat.

Oxidări lente. În prezența umidității, oxidările pot decurge într-un timp mai lung, fără dezvoltare de lumină și fără dezvoltare aparentă de căldură. Un exemplu cunoscut de asemenea oxidare lentă este ruginirea fierului. Tot o oxidare lentă este și respirația animală. Cantitatea de căldură dezvoltată în timpul oxidărilor în corpul omenesc este extrem de mare. Dacă ea s-ar acumula timp de 24 h, temperatura corpului ar ajunge la 100°C. Oxidările fiind însă lente, organismul are timp să cedeze căldura mediului exterior și astfel temperatura corpului se menține la 36—37°C.

Uneori, cînd căldura eliberată în timpul unei oxidări nu este îndepărtată cu ajutorul curenților de aer, ea se poate acumula și în cele din urmă poate ridica temperatura substanței la temperatura de aprindere. Acest fenomen se numește *autoaprindere*. Așa se explică de ce se aprind de la sine căpițe de fîn, grămezi mari de cîrpe, bumbac și chiar de cărbune mărunt, cînd sînt depozitate mai mult timp.

Întrebuintări. Oxigenul are foarte multe întrebuintări în diferite domenii.

În industria chimică, oxigenul este întrebuintat la oxidarea amoniacului pentru prepararea acidului azotic; la fabricarea acidului sulfuric, bioxidul de sulf se amestecă cu aer îmbogățit cu oxigen, obținîndu-se astfel randamente mai bune. Ca utilizări ale oxigenului se mai menționează obținerea uleiurilor sicative, albirea hîrtiei etc.

Una din cele mai uzuale întrebuințări ale oxigenului în tehnică este la sudura autogenă. În acest scop se folosesc „suflătoare“, în care oxigenul și acetilena pătrund prin două canale separate, se amestecă la capătul suflătorului și ies arzînd printr-o duză. În loc de acetilenă se poate folosi și hidrogen. Cu flacăra oxiacetilenică (oxigen și acetilenă) se pot obține temperaturi pînă la $3\,000^{\circ}\text{C}$, care permit tăierea și lipirea metalelor, topirea și prelucrarea sticlei, cuarțului, platinei și a altor substanțe greu fuzibile; cu flacăra oxihidrică (oxigen și hidrogen) se obțin temperaturi pînă la $2\,500^{\circ}\text{C}$.

În metalurgie, îndeosebi în siderurgie, se consumă cantități din ce în ce mai însemnate de oxigen pentru îmbogățirea cu oxigen a aerului suflat în furnale (realizînd astfel economie de combustibil și scurtarea timpului de reacție); de asemenea, uneori se suflă direct oxigen în convertizoare.

Prin îmbibarea cu oxigen lichid a unui cărbune poros, rumeguș de lemn sau parafină, se prepară un exploziv folosit la lucrări miniere.

Oxigenul are o mare importanță biologică. Inspirat, pătrunde prin plămîni în sînge, unde cu hemoglobina formează o combinație nestabilă, *oxihemoglobina*. În cursul circulației sanguine, oxihemoglobina ajunge la vasele capilare ale organismului, unde se descompune; oxigenul trece în țesuturi, unde, prin oxidările lente care au loc, se produce căldura animală necesară organismului. (Bioxidul de carbon rezultat din ardere este expirat prin plămîni.) Un om matur consumă pe oră circa 20 l oxigen; la eforturi fizice, această cantitate este mult mai mare.

Deoarece echilibrul: $\text{oxigen} + \text{hemoglobină} \rightleftharpoons \text{oxihemoglobină}$ este dependent de concentrația oxigenului, trebuie introdus oxigen ori de cîte ori respirația nu se poate face în condiții normale. De aceea, cînd se lucrează în atmosfere impurificate cu gaze toxice sau la înălțimi mari, unde procentul de oxigen din aer este redus (cazul aviatorilor), cum și sub ape (cazul scafandrilor), se folosesc măști de protecție izolante prevăzute cu mici rezervoare de oxigen.

OZONUL, O_3

Răspîndire în natură. Ozonul se formează în straturile superioare ale atmosferei în urma acțiunii razelor ultraviolete asupra oxigenului. Concentrația lui maximă este la o altitudine de aproximativ 25 km. Deoarece o parte din ozonul format se descompune însă în apropierea solului, concentrația în ozon din atmosferă este foarte mică ($0,1 - 1 \cdot 10^{-6}\%$). Cu toate acestea, ozonul are rol de protecție a naturii organice, deoarece, avînd mare putere de absorbție în domeniul ultraviolet, oprește o parte din radiațiile ultraviolete emise de soare (cu lungimi de undă $0,02 - 0,3 \mu$) să ajungă la suprafața pămîntului.

Preparare. Ozonul se obține din oxigen prin intervenția unei energii dinafară: a căldurii (de exemplu acțiunea temperaturilor înalte ale arcului electric asupra oxigenului), a electricității (descărcări electrice prin oxigen), a radiațiilor de unde scurte (iradierea oxigenului cu radiații ultravio-

lete, raze X) etc., care scindează molecula de oxigen în atomi și favorizează combinarea acestora cu molecule nescindate :



Pentru prepararea ozonului se folosește în mod obișnuit numai metoda bazată pe descărcările electrice în atmosferă de oxigen care se realizează în aparate speciale cu curent alternativ de înaltă frecvență, numite *ozonizatoare* (fig. 133).

Unul din tipurile obișnuite de ozonizatoare este format din două tuburi concentrice de sticlă prevăzute cu plăci metalice. Prin spațiul dintre tuburi se trece un curent de oxigen uscat care este supus descărcărilor electrice obscure; oxigenul care iese din aparat conține pînă la 15% ozon. (Nu se pot obține concentrații mai mari de ozon, deoarece descărcările electrice contribuie și la descompunerea ozonului format, în oxigen.)

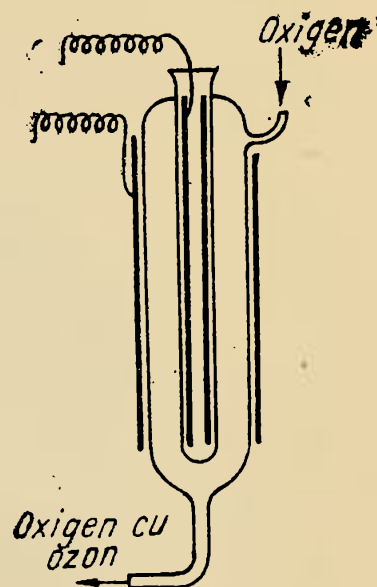


Fig. 133. Ozonizator.

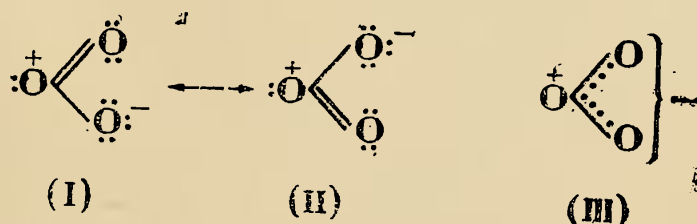
Proprietăți fizice. Ozonul este un gaz cu miros specific, ușor de recunoscut, chiar într-o concentrație de 1 vol. ozon la 500 000 vol. aer. În cantitate mare are culoare albastră. Ozonul este mai greu decît aerul (de 1,66 ori). Se lichefiază la $-111,5^{\circ}\text{C}$ trecînd într-un lichid albastru-negru; se solidifică la $-251,4^{\circ}\text{C}$. Este solubil în apă: 100 vol. apă, la 20°C , dizolvă 45 vol. ozon (și numai 3,11 vol. oxigen).

Structura moleculei de ozon. Constatarea că ozonul se obține din oxigen, iar prin descompunere formează tot oxigen, și anume că 2 vol. ozon dau prin descompunere 3 vol. oxigen, a dus la concluzia că molecula ozonului este alcătuită din trei atomi de oxigen, O_3 .

Prin urmare, elementul oxigen poate exista sub forma a două substanțe simple; oxigenul (dioxigenul), O_2 , și ozonul (trioxigenul), O_3 , sînt deci modificări alotropice ale oxigenului. Ele se deosebesc prin numărul de atomi în molecule.

Măsurătorile de distanțe între nucleele atomilor și momentul electric au arătat, că structura moleculei de ozon este simetrică: cei trei atomi de oxigen sînt legați astfel încît între ei formează un unghi de 117° ; legăturile între atomii de oxigen $\text{O}-\text{O}$ sînt egale (1,2 Å), fiecare avînd caracter ter de dublă legătură.

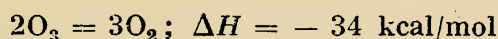
Moleculei ozonului i se atribue o structură intermediară (de rezonanță) între structurile limită (I) și (II):



O asemenea repartitie electronică poate fi redată și prin formula (III) care reprezintă o suprapunere a celor două structuri limită.

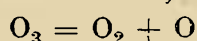
Momentul electric al moleculei de ozon este $\mu = 0,49$ D.

Proprietăți chimice. În concentrație mare, ozonul se descompune și rezultă oxigen :



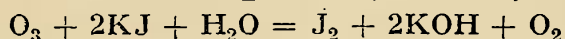
Descompunerea se produce mai repede la încălzire sau în prezență de catalizatori (bioxid de mangan, bioxid de plumb etc.) sau prin iradiere cu radiații ultraviolete. Din cauza căldurii degajate și a măririi de volum care se produc în timpul descompunerii, ozonul pur este foarte exploziv.

Ozonul este un oxidant cu mult mai puternic decât oxigenul, deoarece prin descompunerea lui rezultă uneori și oxigen atomic :



care este foarte activ. Din această cauză, ozonul poate oxida substanțe pe care oxigenul nu le poate oxida ; de exemplu, oxidează sulfura de plumb, PbS , la sulfat de plumb, PbSO_4 , argintul la oxid de argint etc.

Reacția de oxidare a iodurii de potasiu, în soluție apoasă, la iod :



folosește pentru identificarea ozonului. Astfel, dacă în aerul ce conține ozon se introduce o bucățică de hîrtie de filtru îmbibată în soluție de iodură de potasiu și amidon, aceasta se albăstrește.

Prin tratarea cu ozon a unor substanțe organice nesaturate (care conțin o dublă legătură), ozonul se adăunează la dubla legătură și rezultă *ozonide*.

Ozonul are acțiune energică asupra combinațiilor organice : decolorează coloranții ; distruge microorganismele ; eterul, alcoolul, terebentina etc. se aprind în contact cu oxigen ozonizat etc. (De aceea, la experiențe cu ozon nu se lucrează cu dopuri și tuburi de cauciuc, acestea fiind atacate de ozon.)

Ozonul, în concentrație foarte mică, are un efect înviorător asupra organismului omenesc, îndeosebi la bolile căilor respiratorii. În concentrații mari este iritant și toxic.

Întrebuințări. Deși ozonul este un bun oxidant, totuși, avînd în vedere că necesită cheltuieli de fabricație foarte mari în raport cu alți oxidanți, el are un domeniu de folosire destul de restrîns. Se folosește aer ozonizat pentru dezinfectarea și dezodorizarea aerului din sălile de spectacole, spitale, vapoare etc. În unele orașe mari, sterilizarea apelor potabile se face cu ozon.

COMBINAȚIILE OXIGENULUI

După cum s-a arătat (v. „Clasificarea substanțelor anorganice“) se deosebesc *oxizi obișnuiți* și *peroxizi*, oxizii fiind considerați derivați ai apei, iar peroxizii, derivați ai apei oxigenate. Atît în oxizi cît și în peroxizi oxigenul este bivalent.

În peroxizi, numărul de oxidare al oxigenului este -1 , pe când în oxizi este -2 ; deci, peroxizii reprezintă un grad de oxidare intermediar între oxigenul liber și oxizii obișnuiți.

Importante sînt combinațiile oxigenului cu hidrogenul: *apa* (care este un oxid de hidrogen) și *apa oxigenată* (care este un peroxid de hidrogen).

APA OXIGENATĂ, H_2O_2

Preparare. Apa oxigenată se poate prepara după mai multe metode:

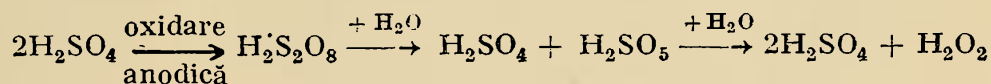
a) *Din peroxizi.* Apa oxigenată se poate obține din peroxidul de bariu, BaO_2 , sau de sodiu, Na_2O_2 , prin tratare cu acid sulfuric sau acid fosforic:



Apa oxigenată obținută este foarte diluată și impurificată cu urme de acid antrenat. De aceea, ea trebuie supusă unei distilări (care se face sub vid). Concomitent rezultă și sulfat de bariu, $BaSO_4$.

b) *Pe cale electrochimică.* Din considerente economice, metoda obținerii apei oxigenate din peroxizi este folosită tot mai rar, peroxizii fiind greu de obținut. Astăzi, apa oxigenată se prepară pe cale electrochimică, din acid peroxodisulfuric (dipersulfuric).

În acest scop acidul sulfuric este supus electrolizei la temperaturi joase; prin oxidare anodică, el trece în acid peroxosulfuric (mai exact peroxodisulfuric), $H_2S_2O_8$. Acesta, prin hidroliză, trece apoi în apă oxigenată și acid sulfuric [intermediar se formează acidul peroxomonosulfuric, (monopersulfuric), H_2SO_5]:



În loc de acid peroxodisulfuric se preferă folosirea peroxodisulfatului de amoniu, care se obține în mod similar acidul peroxodisulfuric.

Soluția de apă oxigenată de 30 % este cunoscută sub numele de *perhidrol*. Pentru scopuri industriale apa oxigenată se poate fabrica și mai concentrată (de 30 — 60 %). S-a relizat și fabricarea unei ape oxigenate de 80 — 85 % H_2O_2 .

Structura moleculei de apă oxigenată. Molecula de apă oxigenată conține două grupe OH legate între ele prin atomii de oxigen. Aceste grupe se găsesc în două plane care formează între ele un unghi de 90° . Unghiul pe care îl formează legătura O—H cu legătura O—O este circa 110° (fig. 134).

Legătura covalentă O—O este nepolară, pe când legăturile O—H sînt polare.

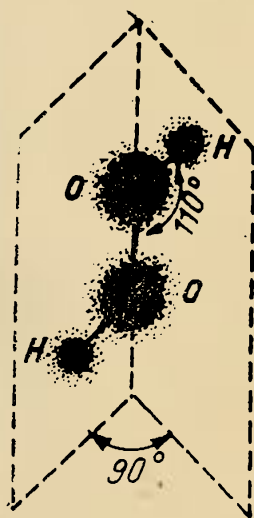
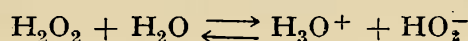


Fig. 134. Molecula de apă oxigenată.

Proprietăți. Apa oxigenată pură este un lichid incolor, siropos, cu densitatea 1,448, care fierbe la 150,2°C. Prin răcire la - 0,5°C se solidifică sub formă de cristale. Cu apa este miscibilă în orice proporție. Soluția apoasă a apei oxigenate are reacție slab acidă.

Datorită caracterului polar al legăturilor O — H, sub influența moleculelor polare ale apei, apa oxigenată poate pune în libertate ioni de hidroniu :



Constanta de disociere este foarte mică ($K = 1,5 \cdot 10^{-12}$).

Avînd caracter acid, apa oxigenată poate forma săruri, care sînt *peroxizii*.

Molecula de apă oxigenată se descompune ușor și pune în libertate oxigen, reacția fiind însoțită de degajare de căldură :



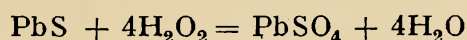
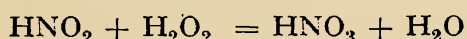
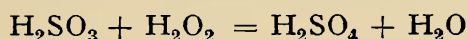
Procesul se produce foarte lent în soluție apoasă ; este însă accelerat de lumină și de prezența unor substanțe cu acțiune catalitică, cum este platina, bioxidul de mangan, săruri alcaline, de fier, de cupru, praful de cărbune, pulberea de sticlă etc., cum și de unele enzime cu acțiune specifică (*catalaze*).

Pentru ca sărurile alcaline din compoziția sticlei să nu producă descompunerea lentă a apei oxigenate, aceasta se păstrează în sticle parafinate sau de polietilenă.

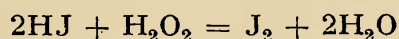
Există și substanțe care împiedică acțiunea de descompunere a apei oxigenate de către catalizatori sau enzime, ca de exemplu acidul fosforic (care înlătură acțiunea de descompunere a sărurilor de fier sau de mangan) și, mai ales acidul barbituric sau acidul uric. De aceea se obișnuiește să se stabilizeze soluțiile de apă oxigenată, înainte de a fi date în consum, prin adăugare de substanțe cu asemenea acțiune.

Apa oxigenată poate acționa atît ca agent oxidant, cît și ca agent reductor.

Deoarece prin descompunerea ei, apa oxigenată pune în libertate oxigen, ea este un puternic oxidant ; astfel oxidează acidul sulfuros, H_2SO_3 , la acid sulfuric, H_2SO_4 ; acidul azotos HNO_2 , la acid azotic ; HNO_3 , sulfura de plumb, PbS , la sulfat de plumb, PbSO_4 :

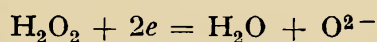


Reacția de oxidare a acidului iodhidric la iod :



folosește la identificarea apei oxigenate.

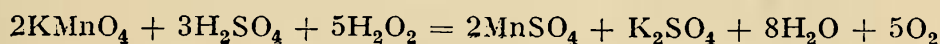
Cînd apa oxigenată acționează drept oxidant, fiecare atom de oxigen trece de la numărul de oxidare -1 la numărul de oxidare -2 . Reacția este :



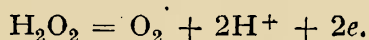
Apa oxigenată se poate descompune și în alt mod, și anume în hidrogen și oxigen :



Din cauza hidrogenului pus în libertate, apa oxigenată are proprietatea de a fi și reducătoare. Această acțiune o manifestă însă numai atunci cînd este în prezența unei substanțe mai puternic oxidantă decît ea, cum este, de exemplu, permanganatul de potasiu :



Cînd apa oxigenată acționează drept reducător, fiecare atom de oxigen trece de la numărul de oxidare -1 la numărul de oxidare 0 (se degajă oxigen molecular). Reacția este :



Apa oxigenată poate înlocui apa de cristalizare în multe săruri, de exemplu $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$.

Întrebuințări. Apa oxigenată este folosită ca oxidant, decolorant și dezinfectant. Se folosește la înălbirea diferitelor materiale ca : paie, pene, păr, piei, blănuri și, mai ales, fibre textile. Decolorarea cu apă oxigenată înlocuiește din ce în ce mai mult decolorarea cu clor, deoarece, pe lîngă acțiunea ei mai rapidă și cu eficacitate mai mare, atacă mai puțin fibra textilă.

Cantități mari de apă oxigenată se întrebuițează și pentru înălbirea grăsimilor și a uleiurilor. În acest scop se folosesc soluții cît se poate de concentrate (pînă la 60 %).

În medicină, apa oxigenată este utilizată (de obicei în soluție de 3 %) ca antiseptic, dezinfectant etc. Datorită acțiunii ei germicide este folosită în unele cazuri și pentru conservarea alimentelor (lapte, unt, bere etc.).

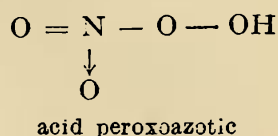
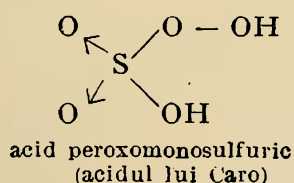
În pictură se folosește apa oxigenată pentru reîmprospătarea tablourilor vechi înnegrite. Astfel, culoarea albă a carbonatului de plumb, devenită neagră cu timpul din cauza sulfurii de plumb, formate prin acțiunea urmelor de hidrogen sulfurat din aer, este regenerată prin spălarea cu apă oxigenată.

Apa oxigenată mai este folosită și pentru prepararea altor decoloranți. De exemplu, împreună cu boraxul formează așa-numitul perborax $\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, necesar în industria textilă.

În amestec cu hidrat de hidrazină, metanol sau hidrocarburi, apa oxigenată poate folosi drept carburant pentru avioane cu reacție.

Derivații apei oxigenate. De la apa oxigenată derivă un număr mare de compuși (anorganici și organici). Compușii anorganici binari care conțin grupa peroxo, $-\text{O}-\text{O}-$, se numesc *peroxizi*¹⁾. Peroxizii au caracter de săruri: prin tratare cu un acid diluat pun în libertate apa oxigenată. Dintre peroxizi, mai stabili sînt peroxizii metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase. Peroxidul de sodiu, Na_2O_2 , este utilizat ca sursă de H_2O_2 și pentru oxidări.

Peroxoacizii (denumiți uneori și *peracizi*) și sărurile lor conțin în moleculă grupa peroxo, $-\text{O}-\text{O}-$, în locul unui atom de oxigen, $-\text{O}-$; de exemplu, acidul peroxomonosulfuric, H_2SO_5 , acidul peroxoazotic, HNO_4 :



SULFUL, S

Răspîndire în natură. În natură, sulful se găsește atît în stare nativă, cît și sub formă de compuși.

Nativ, există în Italia (Sicilia), în S.U.A. (în Luisiana și Texas), în Japonia, în U.R.S.S. (în deșertul Kara-Kum, în Caucaz, în Crimeea). Și la noi în țară s-au descoperit în ultimii ani unele zăcămintele de sulf nativ.

Dintre compușii sulfului, foarte răspîndiți în natură sînt sulfurile, și anume: *pirita* (sulfură de fier, FeS_2), *calcopirita* (sulfură de fier și cupru, CuFeS_2), *galena* (sulfură de plumb, PbS), *blendă* (sulfură de zinc, ZnS), sulfatii ca: *ghipsul* (sulfat de calciu, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), *baritina* (sulfat de bariu, BaSO_4) etc.

În gazele vulcanice, sulful se găsește sub formă de hidrogen sulfurat și bioxid de sulf.

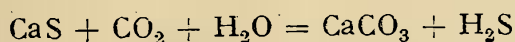
Litosfera conține circa 0,03 % sulf. În apa mărilor se găsește sulf în proporție de 0,09 %. Se crede că în scoarța pămîntului, sub învelișul de silicați există o zonă formată din sulfuri.

Sulful există și în unele substanțe organice: țitei, cărbuni, plante și chiar animale. El este un element constitutiv al organismului; astfel, unele proteine conțin 0,8 — 2,4 % S legat chimic. Mirosul pătrunzător al unor plante, cum este ceapa, usturoiul și muștarul, se datorește de asemenea unor combinații cu sulf (mercaptani și sulfuri) rezultate din proteine.

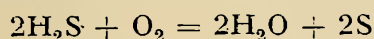
¹⁾ Dacă numai un singur atom de hidrogen din molecula apei oxigenate este înlocuit cu un metal, rezultă un *hidroperoxid*, de exemplu hidroperoxidul de sodiu, NaOOH .

În natură, se poate urmări un circuit al sulfului.

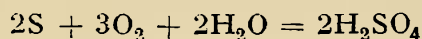
Prin acțiunea apei și a bioxidului de carbon asupra sulfurilor aflate aproape de suprafața pământului rezultă hidrogen sulfurat :



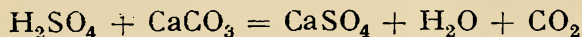
care este imediat oxidat în aer la sulf (procesul are loc sub acțiunea unor bacterii speciale, *bacterii sulfuroase*) :



O parte din sulful rezultat poate forma zăcăminte; altă parte, în exces de aer, suferă o oxidare pînă la acid sulfuric :



care reacționează cu diferitele săruri din sol sau din apă formînd sulfați :



Așa rezultă depozitele de sulfați din natură. O parte din acești sulfați pot fi reduși la sulfuri, care, la rîndul lor, pot trece în hidrogen sulfurat. (Acesta fie se degajă în stare gazoasă, fie se dizolvă în apele subterane, care ajung la suprafață sub forma de izvoare sulfuroase.) O altă parte din sulfații din pămînt este extrasă de către plante prin rădăcini, pentru a se transforma în corpul lor, prin procese biochimice, în proteine. Animalele, hrănindu-se cu plante, introduc sulful în corpul lor. După moarte, corpul animalelor putrezind, proteinele se descompun și sulful se elimină sub formă de hidrogen sulfurat și reîntră în circuit (fig. 135).

Circuitul sulfului în natură nu este întotdeauna total, deoarece tendința trecerii sulfului în compuși de oxidare (de exemplu în sulfați) este mai accentuată decît reducerea acestora la sulf și sulfuri.

Preparare. Sulful se poate obține fie prin extracție din zăcăminte, fie prin separare din compuși.

a) *Extragerea sulfului din minereurile de sulf nativ* se bazează pe proprietatea sulfului de a avea un punct de topire relativ scăzut față de celelalte substanțe de care este însoțit în minereuri.

Obținerea sulfului din minereuri native se face în cuptoare de diferite construcții. Cele mai simple sînt formate dintr-o vatră înclinată pe care se așază bulgări de minereu de sulf. Totul se acoperă cu ghips și se dă foc. Căldura degajată prin arderea unei părți din sulf topește restul de sulf, care, topit, se scurge pe vatră, de unde este colectat. Aceasta este cea mai veche metodă de obținere a sulfului; ea mai este aplicată în Sicilia (*procedul calcheronilor*).

În procedeele mai perfecționate se folosesc cuptoare cu mai multe camere, unite între ele cu canale, prin care circulă gazele de ardere și aerul. Avantajul acestor cuptoare constă într-o mai bună utilizare a căldurii degajate prin arderea parțială a sulfului (gazele calde provenite de la topirea minereului, înainte de a fi evacuate, încălzesc minereul proaspăt care urmează să fie topit).

În Japonia și, recent, în Sicilia, topirea minereului de sulf nativ se face cu ajutorul aburului supraîncălzit, în *autoclave*.

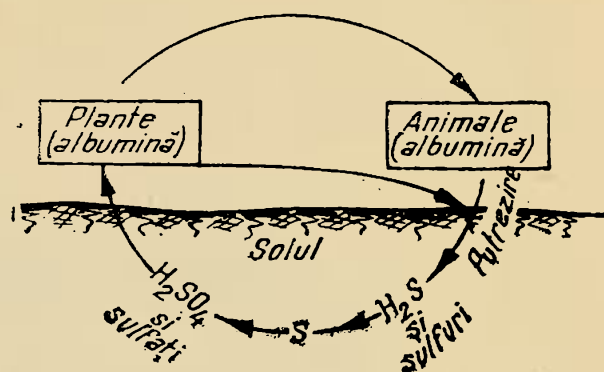


Fig. 135. Circuitul sulfului în natură.

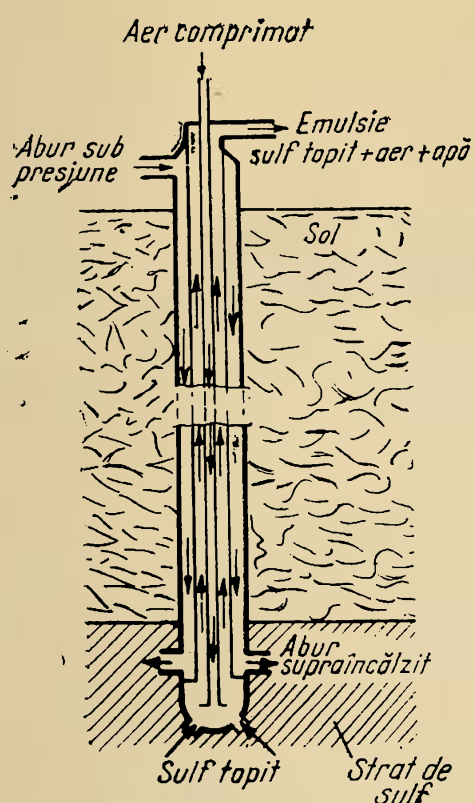
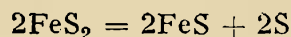


Fig. 136. Extragerea sulfului cu abur prin metoda Frasch.

În țările unde sulful nativ se găsește la adâncimi mari, se aplică metoda de *extracție cu vapori de apă*, direct din zăcămint (procedul Frasch). Pentru aceasta se introduc în pământ sonde formate din trei țevi concentrice de fontă, pînă ce întîlnesc zăcămintul de sulf (fig. 136). Prin țeava exterioară se injectează abur supraîncălzit ($160 - 170^{\circ}\text{C}$), sub presiune, care topește o parte din sulful din zăcămint. Acesta se adună în partea inferioară a sondei. Prin țeava centrală se introduce aer sub presiune; amestecul de aer și sulf topit se ridică la suprafață prin a doua țeavă concentrică. Prin acest procedeu se obține un sulf de puritate $99,6\%$, S, care nu mai trebuie rafinat.

b) *Separarea sulfului din compuși*. Pentru obținerea sulfului din pirite, se încălzește pirita în cuptoare pînă la 600°C , cînd are loc descompunerea :



Căldura necesară este dată prin arderea FeS pînă la Fe_2O_3 și SO_2 .

Sulful se poate obține și din calcopirită, prin topire reducătoare, o dată cu mata de cupru (v. „Cuprul“).

O valoroasă sursă de sulf pentru unele țări o constituie gazele de la cocserie, care conțin sulf sub formă de hidrogen sulfurat. Din aceste gaze se pot recupera 2 — 5 kg sulf/t coals.

Rafinarea sulfului. Sulful brut este de cele mai multe ori supus unei rafinări în cuptoare speciale, încălzite cu gaze industriale, la o temperatură de peste 450°C (adică mai mare decît temperatura de fierbere a sulfului). Vaporii de sulf rezultați, parțial se lichefiază în bazinul cuptorului, de unde se toarnă în forme (*bastoane* sau *blocuri*), parțial sublimează pe pereții reci ai unor camere, depunîndu-se ca o pulbere fină (*floare de sulf*).

Proprietăți fizice. Sulful este o substanță solidă, fărămicioasă, de culoare galbenă, rău conducătoare de căldură și electricitate. Are un miros caracteristic, deoarece în contact cu aerul umed se formează cantități mici de hidrogen sulfurat și bioxid de sulf.

Sulful apare în mai multe stări alotropice. La temperatura obișnuită este stabil sulful cristalizat în sistemul rombic (fig. 137), care are densitatea 2,06 (*sulful α*). Sulful rombic este slab conducător de electricitate și de căldură. Cînd este frecat se încarcă cu electricitate negativă. El este insolubil în apă, dar se dizolvă bine în sulfură de carbon (la 22°C , se pot dizolva 46,1 părți sulf în 100 părți sulfură de carbon); dacă se evaporă dizolvantul

(sulfura de carbon), se obține din nou sulful rhombic. În mică măsură sulful rhombic este solubil și în benzen, alcool și eter.

Încălzit peste 110°C , sulful rhombic se topește trecând într-un lichid galben-auriu, foarte fluid. Dacă acest lichid este lăsat să se răcească într-un creuzet și prin stratul solid format la suprafață se scurge sulful rămas încă lichid, se poate observa că pereții creuzetului sînt acoperiți cu cristale aciculare de culoare galbenă-deschisă de sulf cristalizat în sistemul monoclinic (*sulf* β). Punctul de transformare a sulfului rhombic în sulf monoclinic este $95,6^{\circ}\text{C}$.

Sulful monoclinic (fig. 138) are densitatea 1,96 și se topește la 119°C , transformîndu-se într-un lichid galben. Aceasta este adevărata temperatură de topire a sulfului. Sulful monoclinic nu este stabil la temperatura obișnuită; cu timpul se transformă în sulf rhombic.

Sulful topit încălzit peste 160°C se închide la culoare și devine mai vîscos, iar pe la 200°C are o consistență rășinoasă. Încălzit peste 250°C , viscozitatea lui scade din nou, iar la 400°C sulful redevine fluid; la $444,6^{\circ}\text{C}$ fierbe.

Dacă sulful încălzit la temperatura de fierbere este turnat în apă rece, se obține o masă elastică, la culoare brună; este așa-numitul *sulf plastic*. Sulful plastic este numai parțial solubil în sulfura de carbon.

Comportarea deosebită a sulfului plastic se datorește existenței altor două modifi-cații ale sulfului, *sulf* λ și *sulf* μ , care sînt în echilibru; primul este de culoare galbenă și este solubil în sulfură de carbon; al doilea are culoare brună-roșiatică, este insolubil în sulfura de carbon și este mai vîscos.

Dacă sulful plastic este lăsat cîteva zile la temperatură obișnuită el se transformă din nou în sulf cristalin rhombic.

Structura moleculei de sulf. Cercetări efectuate cu raze X au arătat că sulful cristalin are moleculele alcătuite din opt atomi (S_8), formînd un ciclu, în care fiecare atom de sulf este legat de alți doi atomi de sulf prin cîte o legătură covalentă :

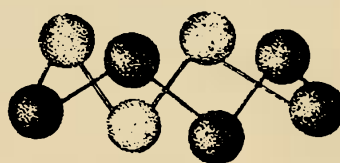
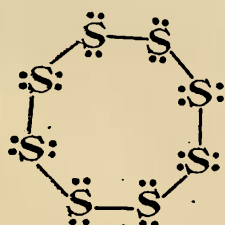


Fig. 139. Molecula de sulf.

Acești opt atomi nu sînt așezați în același plan, ci molecula are forma unei coroane (fig. 139).

Cu creșterea temperaturii are loc o scădere a numărului de atomi de sulf din molecule. Vaporii de sulf sînt alcătuiți din molecule de mărimi

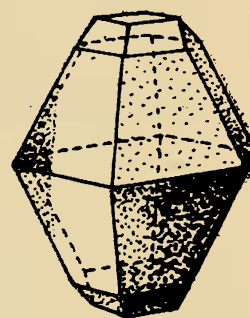
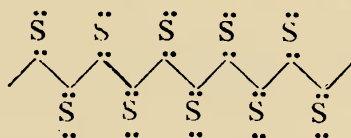


Fig. 137. Sulf rhombic.



Fig. 138. Sulf monoclinic.

diferite: S_8 , S_6 , S_4 , S_2 ; peste $2\,000^\circ\text{C}$ moleculele de sulf devin monoatomice. Sulful plastic are moleculele alcătuite dintr-un număr mare de atomi, formînd macromolecule, rezultate prin desfacerea ciclurilor S_8 și reunirea lor în lanțuri foarte lungi :



Cînd sulful plastic se transformă din nou în sulf cristalin, lanțurile de macromolecule se desfac și se formează din nou moleculele ciclice S_8 .

După L. Pauling, molecula S_2 ar conține cei doi atomi de sulf uniți prin o legătură covalentă și două legături trielectronice, $:S \vdots S:$ (ca și molecula de oxigen).

Proprietăți chimice. Sulful este o substanță reactivă. Se combină aproape cu toate elementele. Astfel, aprins, arde ușor cu flacără albăstruie, formînd bioxid de sulf, SO_2 ; încălzit în aer pînă la 250°C se aprinde de la sine (această temperatură este punctul lui de aprindere). În prezență de catalizator, oxidarea sulfului poate merge pînă la trioxid de sulf, SO_3 .

Cu hidrogenul, sulful se combină mai greu; numai la o temperatură mai mare de 300°C se formează hidrogen sulfurat, H_2S .

Sulful se combină ușor cu halogenii, cu excepția iodului. La temperatură înaltă se combină cu carbonul, formînd sulfura de carbon, CS_2 .

El se combină și cu metalele formînd sulfuri, reacția avînd loc uneori chiar la temperatura obișnuită. Astfel, dacă se freacă o bucată de argint cu pulbere umedă de sulf, argintul se acoperă cu un strat negru de sulfură de argint, Ag_2S . Tot așa, dacă se freacă într-un mojar pulbere de sulf umedă, cu mercur, se obține o pastă neagră de sulfură de mercur, HgS .

Combinarea sulfului cu metalele fier, cupru, aluminiu, plumb etc. necesită încălzire pînă la începerea reacției. Căldura degajată ajută la continuarea acesteia. Se amintește combinarea sulfului cu fierul, cînd se formează sulfura de fier, FeS .

Sulf în suspensie și sulf coloidal. Dacă se tratează o soluție de polisulfură de calciu (obținută prin fierberea laptelui de var cu sulf) cu acid clorhidric diluat, se obține un lichid cu aspect lăptos, *laptele de sulf*, format dintr-o suspensie de particule de sulf, fin divizate în apă sau în soluție de clorură de calciu.

Dacă se introduce la rece hidrogen sulfurat într-o soluție concentrată de bioxid de sulf, se obține o *soluție coloidală de sulf*. Din asemenea soluții, sulful poate fi precipitat cu un adaos de electrolit.

Sulful coloidal este întrebuințat la prepararea unor insecticide agricole cit și în medicină, contra bolilor de piele, de exemplu contra riiei.

Întrebuințări. În țările unde există mari zăcămintele de sulf, sulful se folosește la prepararea bioxidului de sulf, din care se fabrică apoi acid sulfuric, sulfiți, hiposulfiți etc.

Împreună cu cărbunele, sulful formează materiile prime pentru fabricarea sulfurii de carbon (un bun dizolvant). De asemenea este folosit la

fabricarea coloranților de tipul ultramarinului și a celor derivați din gudroane (coloranți de sulf).

Importantă este întrebuințarea sulfului la vulcanizarea cauciucului și la fabricarea ebonitei (adaosul de sulf le mărește rezistența și elasticitatea).

În industria petrolieră, sulful este folosit la rafinarea benzinei.

Sulful amestecat cu clorat de potasiu și cărbune formează praful de pușcă și alte pulberi pentru focuri de artificii. La fabricarea chibriturilor se folosește uneori sulf în compoziția pastei cu care se îmbibă lemnul.

Foarte cunoscută este utilizarea sulfului pentru combaterea filoxerei viței de vie, cum și ca decolorant (sub formă de bioxid de sulf).

În construcții se folosește sulful ca liant pentru prinderea barelor de oțel în piatră.

COMBINAȚIILE SULFULUI

Sulful formează un număr mare de combinații în care se manifestă cu diferite numere de oxidare, dintre care mai importante sînt următoarele :

Număr de oxidare	-2	0	+4	+6
Exemple de combinații	H_2S S^{2-}	S_8	SO_2 H_2SO_3 SO_3^{2-}	SO_3 H_2SO_4 SO_4^{2-}

COMBINAȚIILE SULFULUI CU HIDROGENUL

Sulful formează cu hidrogenul o serie de combinații cu formula generală H_2S_n , *hidrogeni polisulfurați* sau *sulfani*, dintre care cel mai important este monosulfanul, H_2S , adică *hidrogenul sulfurat*.

HIDROGENUL SULFURAT, H_2S

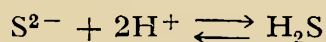
Răspîndire în natură. Hidrogenul sulfurat (monosulfanul sau sulfanul) se găsește liber în natură, dar în cantități mici, ca rezultat al putrezirii substanțelor animale. Astfel, mirosul ouălor clocite se datorește prezenței hidrogenului sulfurat provenit din sulful existent în substanțele albuminoide.

În cantități ceva mai mari, hidrogenul sulfurat apare la erupțiile vulcanice. Unele ape minerale, așa-numitele izvoare sulfuroase, conțin dizolvat hidrogen sulfurat.

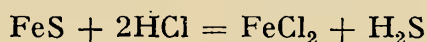
De asemenea s-a descoperit prezența hidrogenului sulfurat în fundul Mării Negre și în unele părți ale Mării Baltice ; el provine din proteine descompuse în absența aerului, sub influența unor microorganisme. (Nu poate

ajunge însă la suprafață, deoarece este descompus prin acțiunea altor micro-organisme sulfuroase care trăiesc la o anumită adâncime de la suprafață.)

Preparare. Hidrogenul sulfurat este un acid slab, din care cauză poate fi obținut dintr-o sare a lui — o sulfură — și un acid mai puternic și neoxidant. Reacția de bază este :



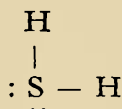
De preferință se folosesc sulfurile metalelor grele — de exemplu sulfura de fier — și acidul clorhidric (sau acidul sulfuric) :



În laborator se prepară în aparatul Kipp sau într-un dispozitiv similar celui folosit pentru prepararea hidrogenului.

Proprietăți. Hidrogenul sulfurat este un gaz incolor, cu miros caracteristic de ouă stricate. Este mai greu decât aerul (are densitatea 1,19). Se lichefiază la $-60,75^\circ C$ și se solidifică la $-85,6^\circ C$.

Cercetări spectrale și valoarea momentului electric arată că, în molecula de hidrogen sulfurat, unghiul între valențele sulfurului este de 90° :



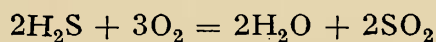
Distanța S—H este de 1,34 Å, iar momentul electric $\mu = 0,93$ D.

Prin încălzire, hidrogenul sulfurat se descompune în componente :

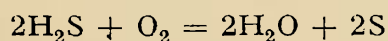


La $310^\circ C$ descompunerea este slabă : ea crește însă o dată cu ridicarea temperaturii.

Hidrogenul sulfurat arde în aer, formînd apă (vapori) și bioxid de sulf :

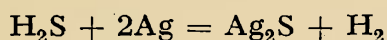


Cînd oxigenul este în cantitate insuficientă, în loc de bioxid de sulf se separă sulf :



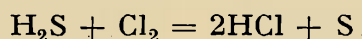
Astfel, dacă se aprinde hidrogenul sulfurat la capătul unui tub efilat (care străbate dopul ce închide o eprubetă în care se prepară hidrogen sulfurat, sau este legat de tubul de culegere al unui generator de gaze) și peste flacără se așază, cu gura în jos, un pahar de sticlă, rece și uscat, acesta se aburește din cauza apei formate; dacă în flacără se ține fundul unei capsule de porțelan, rece, pe porțelan apare o pată galbenă de sulf rezultat prin arderea incompletă a hidrogenului sulfurat.

Hidrogenul sulfurat reacționează cu cele mai multe metale, formînd sulfuri. Astfel, o piesă de argint, ținută într-o atmosferă cu hidrogen sulfurat, se acoperă cu un strat de sulfură de argint, de culoare neagră :



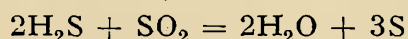
Reacția este folosită pentru identificarea urmelor de hidrogen sulfurat.

Hidrogenul sulfurat reacționează și cu unele nemetale, de exemplu cu clorul sau cu bromul; se formează acidul halogenat respectiv, iar sulful este pus în libertate :



De aceea, la intoxicările cu hidrogen sulfurat se inhalează apă de clor proaspăt preparată.

Prin faptul că ionii S^{2-} cedează cu ușurință electronii lor trecînd în atomi neutri, hidrogenul sulfurat este un reductor. Astfel, el poate reduce bioxidul de sulf la sulf :



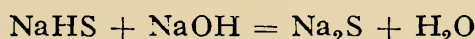
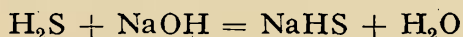
(Așa se explică formarea depozitelor de sulf pe coastele vulcanilor.)

Hidrogenul sulfurat este solubil în apă; la 20°C , un volum de apă dizolvă 2,6 vol. H_2S . Soluția saturată obținută se numește *apă de hidrogen sulfurat*, sau, datorită proprietăților ei de acid, *acid sulfhidric*; este însă un acid foarte slab.

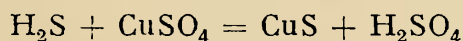
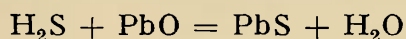
Ca oricare acid bibazic, acidul sulfhidric disociază în două trepte :



El poate fi neutralizat de baze formînd sulfuri. Reacția are loc în două etape : la început are loc formarea unei sulfuri acide, care apoi, cu o altă cantitate de hidroxid, trece în sulfură neutră :



Acidul sulfhidric poate forma sulfuri și cu oxizi bazici sau cu săruri :



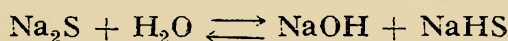
Prin acțiunea oxigenului din aer asupra acidului sulfhidric, sulful este pus în libertate; din această cauză, apa de hidrogen sulfurat nu este stabilă (cu timpul se tulbură din cauza sulfurii separate).

Hidrogenul sulfurat este foarte toxic; inhalat în cantități mici produce dureri de cap și amețeli, iar în cantități mai mari, chiar moarte.

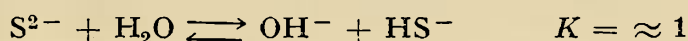
Hidrogenul sulfurat este foarte folosit în laborator drept reactiv, întrucît formează sulfuri colorate caracteristice, care precipită din soluții.

Sărurile acidului sulfhidric. *Sulfurile* (sărurile acidului sulfhidric) sînt de două tipuri : sulfuri acide, M^IHS , și sulfuri neutre, $M_2^I S$ (M^I = metal monovalent).

Sulfurile acide sînt toate solubile în apă ; dintre cele neutre sînt solubile sulfurile alcaline. Acestea sînt hidrolizate în soluție apoasă ; soluția are reacție alcalină :

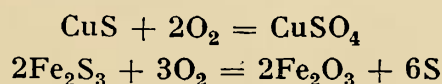


respectiv :

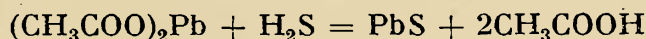


Majoritatea sulfurilor metalelor grele nu sînt solubile în apă ; de aceea, ele se separă sub formă de precipitat în momentul formării lor. Foarte multe dintre aceste precipitate sînt colorate. Astfel, sulfura de fier, FeS , sulfura de cupru, CuS , sulfura de plumb, PbS , sînt de culoare neagră ; sulfura de antimoniu, Sb_2S_3 , este portocalie ; sulfura de cadmiu, CdS , și sulfura de arsen, As_2S_3 , sînt galbene ; sulfura de mangan, MnS , este roz ; sulfura de zinc, ZnS , și sulfura de bariu, BaS , sînt albe.

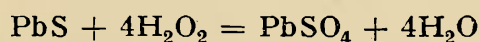
Sulfurile precipitate în soluție apoasă sau cele dizolvate se pot oxida la temperatura camerei, trecînd în sulfați sau sulf elementar :



De aceea, dacă pe o hîrtie albă (sau de filtru) se scriu litere cu o soluție (incoloră) de acetat de plumb și hîrtia se așază într-un curent de hidrogen sulfurat, semnele scrise se înnegresc datorită formării sulfurii de plumb, negre :



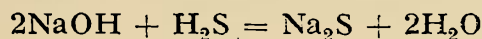
Spălate apoi cu apă oxigenată, semnele devin albe, deoarece apa oxigenată oxidează sulfura de plumb, neagră, la sulfat de plumb, alb :



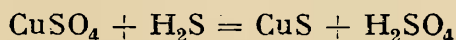
Prin încălzire în curent de aer (sau de oxigen), sulfurile trec în oxizi (sau sulfați). Pe această proprietate se bazează obținerea bioxidului de sulf prin prăjirea unor sulfuri.

Pentru prepararea sulfurilor se pot folosi diferite metode.

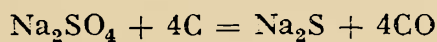
1. Sulfurile solubile (cele alcaline) se obțin prin tratarea hidroxizilor alcalini cu hidrogen sulfurat :



2. Sulfurile insolubile se prepară prin tratarea soluției unei sări cu hidrogen sulfurat sau sulfură de amoniu :



3. Reducerea sulfaților prin calcinare cu cărbune este o metodă mult aplicată în tehnică ; așa se prepară, de exemplu, sulfura de sodiu din sulfat de sodiu :

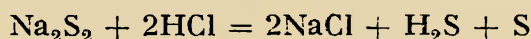


4. Prin sinteză direct din componente se obțin de asemenea unele sulfuri, de exemplu sulfura de fier :



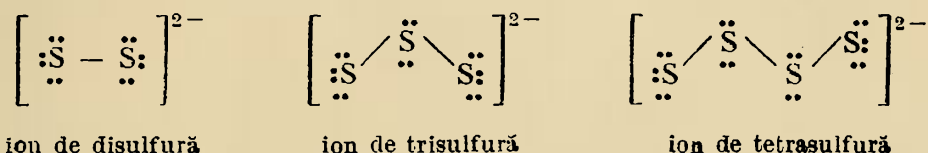
Polisulfuri. Dacă o soluție de sulfură solubilă, de exemplu sulfura de sodiu, Na_2S , este fiartă cu sulf se obțin polisulfuri, compuși cu compoziția variind între Na_2S_2 și Na_2S_5 . (Acești compuși se pot obține și prin topirea împreună a sulfului cu un carbonat alcalin.)

Prin tratare cu acizi, polisulfurile sînt descompuse cu separare de sulf :



În anumite condiții nu se degajă hidrogen sulfurat, ci se obțin sulfanii respectivi. Aceștia, cu timpul, la aer se descompun în hidrogen sulfurat și sulf.

În molecula unei polisulfuri, atomii de sulf sînt legați între ei ; au numărul de oxidare -1 . Li se atribuie următoarele structuri :



Sulfurile și polisulfurile sînt folosite împotriva paraziților plantelor, în industria pielăriei, în metalurgia minereurilor neferoase, la sinteza unor tipuri de cauciuc etc.

COMBINAȚIILE SULFULUI CU OXIGENUL

OXIZII SULFULUI

Sulful formează cu oxigenul următorii oxizi : SO — monoxidul de sulf ; S_2O_3 — sescvioxidul de sulf ; SO_2 — bioxidul de sulf ; SO_3 — trioxidul de sulf.

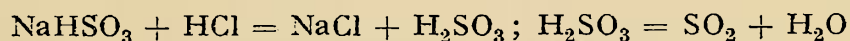
De asemenea poate forma și doi peroxizi : S_2O_7 — heptoxidul de sulf ; SO_4 — tetroxidul de sulf.

Dintre aceștia, bioxidul de sulf este anhidrida acidului sulfuros, iar trioxidul de sulf este anhidrida acidului sulfuric.

BIOXIDUL DE SULF, SO_2

Răspîndire în natură. Bioxidul de sulf se găsește în natură în cantități reduse și variabile. Astfel, atmosfera orașelor industriale conține urme de bioxid de sulf rezultat prin combustia cărbunilor cu conținut de sulf. Bioxidul de sulf se mai găsește, de asemenea, în emanațiile vulcanice.

Preparare. În laborator, bioxidul de sulf se obține prin tratarea sulfitului (acid sau neutru) de sodiu cu acid clorhidric (sau sulfuric). Se formează acidul sulfuros, H_2SO_3 , care, fiind nestabil, se descompune; bioxidul de sulf rezultat se degajă:



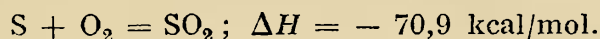
O altă metodă de preparare a bioxidului de sulf este reducerea acidului sulfuric concentrat, cu cupru, la temperatură înaltă;



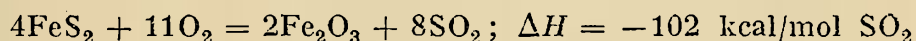
În loc de cupru, drept reducător se poate folosi cărbune sau sulf.

În industrie, bioxidul de sulf se prepară după diferite metode:

a) *Arderea sulfului* este o metodă aplicată mai ales în țările bogate în sulf:



b) *Prăjirea sulfurilor* este o metodă generală pentru obținerea bioxidului de sulf. Căldura degajată din reacția:



întreține prăjirea mai departe a piritei (de aceea se folosește combustibil numai pentru punerea în funcțiune a cuptorului).

Oxidul de fier rezultat în urma prăjirii piritei, *cenușa de pirită*, conține diferite impurități, de exemplu: cupru, zinc, argint și alte metale provenite din minereu. Recuperarea lor este o problemă economică de mare importanță.

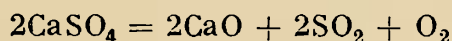
În afară de pirite, pentru obținerea bioxidului de sulf se pot folosi și alte minereuri, de exemplu blenda; bioxidul de sulf rezultat prin prăjirea sulfurii de zinc reprezintă un produs secundar.

Prăjirea piritei sau a altor minereuri sulfurice se face pe grătare întinse sau în cuptoare cu etaje prevăzute cu agitare mecanică. Un procedeu modern este arderea piritei în „strat fluidizat“.

La acest procedeu, minereul foarte fin granulat, amestecat cu aer preîncălzit, întâlnește în cuptor un contracurent de aer care îl menține în suspensie în timpul arderii. În modul acesta se asigură o prăjire practic completă a minereului.

În țara noastră, acest procedeu de mare randament a fost introdus pentru prăjirea piritei la Uzina de superfosfați și acid sulfuric Năvodari, cum și pentru prăjirea blendei la Combinatele chimico-metalurgice de la Baia Mare și Copșa Mică.

c) *Sulfatul de calciu* (care se găsește în natură sub formă de ghips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sau ca anhidrit, CaSO_4) poate folosi de asemenea pentru obținerea bioxidului de sulf. Deoarece se descompune însă abia la temperatura de $1\,350 - 1\,400^\circ\text{C}$:



se adaugă cărbune drept reducător:



Totodată se mai adaugă argilă și nisip. Concomitent cu gazele de prăjire, care conțin 7—7,5% SO_2 , se obține și un clincher de ciment asemănător cimentului obișnuit.

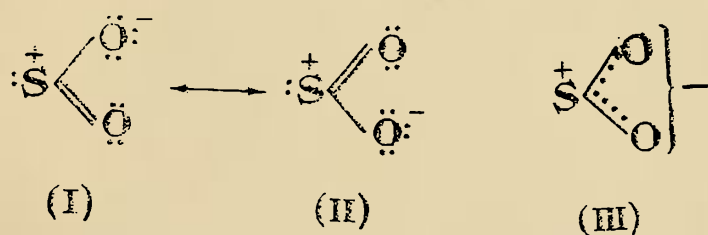
Proprietăți fizice. Bioxidul de sulf este un gaz incolor, cu miros înăbușitor; nu arde și nu întreține arderea. Are densitatea 2,93. Bioxidul de sulf se lichefiază ușor (la $-10,1^\circ\text{C}$), trecând într-un lichid incolor (care se solidifică la $-72,7^\circ\text{C}$).

Astfel, dacă se introduce capătul tubului de degajare de la un dispozitiv pentru prepararea bioxidului de sulf într-o eprubetă lungă și îngustă așezată într-un vas cu amestec răcitor, ca de exemplu gheață și sare (fig. 140), în eprubetă se adună bioxid de sulf lichid. Când se scoate eprubeta din amestecul răcitor, lichidul începe să fiarbă.

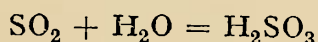
Bioxidul de sulf lichid dizolvă anumite hidrocarburi. Pe proprietatea lui de a fi perfect miscibil cu benzenul, dar numai parțial miscibil cu hidrocarburile parafinice (deci este un dizolvant selectiv), se bazează procedeul Edeleanu pentru rafinarea benzinei.

Structura moleculei bioxidului de sulf. În molecula bioxidului de sulf cele două legături $\text{S}—\text{O}$ sînt echivalente (au lungimea de $1,43 \text{ \AA}$); ele formează un unghi $\text{O}—\text{S}—\text{O}$ de 129° . Momentul electric al moleculei este $\mu = 1,61\text{D}$.

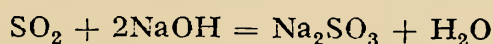
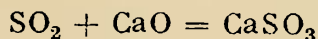
Ca urmare s-a atribuit moleculei de bioxid de sulf o structură intermediară (de rezonanță) între structurile limită (I) și (II); această structură ar putea fi redată și prin formula (III) care reprezintă o suprapunere a celorlalte două structuri:



Proprietăți chimice. Bioxidul de sulf este solubil în apă (la 20°C se pot dizolva 10,5 g SO_2 în 100 g apă). Soluția formată are caracter acid, deoarece conține acid sulfuros:



Ca orice anhidridă acidă, bioxidul de sulf reacționează cu oxizi bazici sau cu baze, formînd săruri, sulfiți:



Bioxidul de sulf are accentuate proprietăți reducătoare, sulful trecînd de la numărul de oxidare +4 la numărul de oxidare +6. Astfel, el se com-

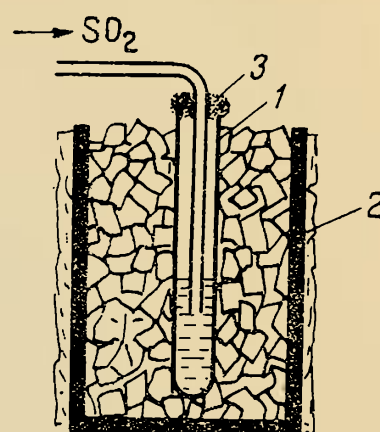
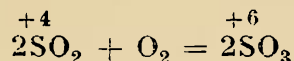


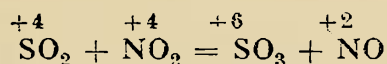
Fig. 140. Lichefierea bioxidului de sulf:

1 — eprubetă cu bioxid de sulf lichefiat; 2 — vas cu amestec de gheață și sare; 3 — dop de vată.

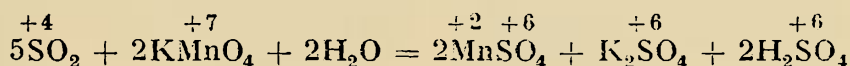
bină direct cu oxigenul în prezența unui catalizator, trecînd în trioxid de sulf :



De aceea, el poate reduce bioxidul de azot la oxid de azot :



sau permanganatul de potasiu la sulfat manganos :

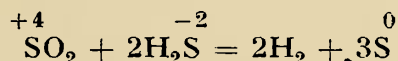
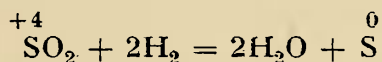


(Dacă se trece un curent de bioxid de sulf printr-o soluție violetă de permanganat de potasiu, soluția se decolorează.)

Mulți coloranți organici sînt decolorați de către bioxidul de sulf. (Astfel, dacă o hîrtie de filtru îmbibată cu suc de fructe colorat se ține într-un curent de bioxid de sulf, hîrtia se decolorează.)

Acțiunea decolorantă a bioxidului de sulf se deosebește de aceea a clorului prin faptul că substanța colorantă este redusă de bioxid de sulf și nu oxidată de către oxigenul pus în libertate în apa de clor. Uneori, culoarea revine, deoarece compusul rezultat cu bioxid de sulf este nestabil și se descompune. De exemplu, trandafirii roșii decolorați sub acțiunea bioxidului de sulf revin la culoarea lor inițială dacă sînt puși într-o soluție diluată de acid sulfuric, care îndepărtează bioxidul de sulf.

Uneori, bioxidul de sulf este și oxidant, sulful trecînd de la numărul de oxidare +4 la numărul de oxidare zero sau -2. Astfel, poate fi redus de hidrogen sau de hidrogen sulfurat :



Bioxidul de sulf are o influență dăunătoare asupra vegetației, pe care o distruge, ceea ce se observă mai ales în jurul industriilor de acid sulfuric și cuptoarelor de prăjire a minereurilor de sulf. (Bioxidul de sulf reacționează cu picăturile de apă de pe frunzele plantelor, iar acidul sulfuros format reacționează cu fierul din clorofilă, distrugînd-o, și astfel procesul de asimilație clorofiliană este împiedicat.)

În concentrație de 0,015 %, bioxidul de sulf irită căile respiratorii, iar în concentrație de 0,05 % poate provoca moartea.

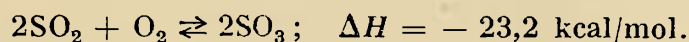
Întrebuințări. Cea mai importantă întrebuințare a bioxidului de sulf este fabricarea acidului sulfuric (și, în parte, a acidului sulfuros). De asemenea, este mult întrebuințat pentru decolorarea fibrelor textile, penelor, țesăturilor de paie, pentru înălbirea pastei de hîrtie, a cleiului, a gelatinei, la tratarea fructelor înainte de a fi conservate, la scoaterea petelor de fructe și de cerneală etc.

Pentru acțiunea lui dezinfectantă este folosit la dezinfectarea încăperilor, a butoaielor de vin etc. (În acest scop bioxidul de sulf este obținut direct prin arderea sulfului.)

Lichefiat, bioxidul de sulf este întrebuințat ca dizolvant selectiv (la rafinarea benzinelor), cum și în aparate frigorifere (prin trecerea din stare lichidă în gaz produce o apreciazabilă scădere de temperatură).

TRIOXIDUL DE SULF, SO_3

Preparare. Trioxidul de sulf se prepară prin oxidarea bioxidului de sulf de către oxigen :



Cum această reacție are loc la temperatură înaltă și este reversibilă, pentru realizarea unui randament cât mai bun este necesară folosirea catalizatorilor.

În laborator, trioxidul de sulf se obține trecând un amestec de bioxid de sulf și oxigen printr-un tub de sticlă, în care se găsește azbest platinat încălzit la 450°C (fig. 141). Amestecul gazos care iese din tub este colectat, într-un vas; acesta se umple cu o ceață albă și grea, formată din picături foarte fine de acid sulfuric, provenit din reacția trioxidului de sulf cu vaporii de apă din atmosferă. Când vasul este puternic răcit, se formează o masă albă, cu aspect de gheață, care fumează la aer.

Trioxidul de sulf, în stare pură, se obține prin încălzirea acidului sulfuric fumans, adică a acidului sulfuric care conține dizolvat trioxid de sulf în exces.

În industrie, trioxidul de sulf se obține din gazele de la prăjirea piritei, trecute peste un catalizator (v. „Prepararea acidului sulfuric prin contact“).

Proprietăți fizice. La temperatură obișnuită, trioxidul de sulf este un lichid incolor care fierbe la $44,8^\circ\text{C}$. La $16,8^\circ\text{C}$ se solidifică formînd o masă albă cristalină (*trioxidul de sulf γ*). Păstrat la temperaturi sub 25°C , trioxidul de sulf se transformă într-o modificare cu aspect fibros mătăsos (*trioxidul de sulf β*), care are un punct de topire mai înalt decît trioxidul de sulf γ . Există și o a treia modificare alotropică (*trioxidul de sulf α*), care se obține în condiții speciale.

Existența acestor diferite modificări alotropice și transformările lor reciproce sînt explicate prin prezența diferitelor specii de molecule polimere $(\text{SO}_3)_n$.

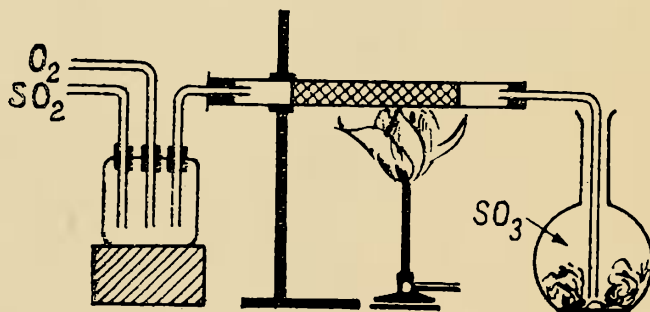
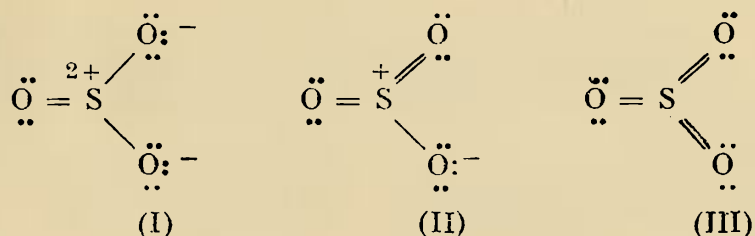


Fig. 141. Prepararea trioxidului de sulf în laborator.

Structura moleculei de trioxid de sulf. În stare de vapori, trioxidul de sulf este monomer, fiecare moleculă avînd o structură plană de triunghi echilateral cu atomul de sulf în centru; legăturile S—O sînt echivalente, avînd distanța de 1,43 Å. Se atribuie moleculei de SO₃ o structură intermediară (de rezonanță) între structurile:

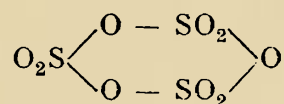


Structurile (I) și (II) au la rîndul lor structură intermediară între legăturile simple și duble.

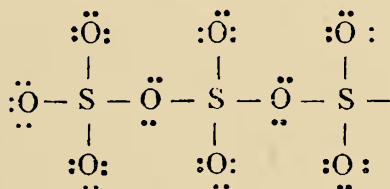
Spre deosebire de structura (I) la care legăturile sînt formate prin participarea orbitalilor 3s și 3p, la structurile (II) și (III), la formarea legăturilor participă și orbitali 3d ai atomului de sulf.

În stare lichidă se stabilește un echilibru între monomer și un trimer.

În stare solidă, forma γ este alcătuită din grupe moleculare trimere:

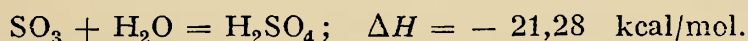


iar forma β, din grupe SO₃ individuale legate între ele în lanțuri:



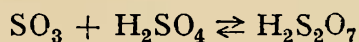
Forma α se aseamănă cu forma β, numai că lanțurile sînt legate între ele formînd un plan.

Proprietăți chimice. Trioxidul de sulf reacționează energic cu apa, cu dezvoltare de căldură:



Din cauza mării afinități a trioxidului de sulf pentru apă, el scoate apa din diferiți compuși, mai ales organici, chiar dacă aceasta intră în compoziția compușilor respectivi.

Cu acidul sulfuric, trioxidul de sulf formează acidul sulfuric fumans sau oleumul. Acesta este constituit mai ales din acid piro sulfuric:



Întrebuințări. Trioxidul de sulf este folosit în industria materiilor colorante și la prepararea acidului sulfuric. El servește și ca agent fumigen pentru camuflaje.

OXOACIZII SULFULUI

Oxoacizii sulfului și sărurile lor au următoarele formule și denumiri :

H_2SO_3 — acidul sulfuros	$\text{M}_2^{\text{I}}\text{SO}_3$ — sulfiți
H_2SO_4 — acidul sulfuric	$\text{M}_2^{\text{I}}\text{SO}_4$ — sulfați
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — acidul tiosulfuric	$\text{M}_2^{\text{I}}\text{S}_2\text{O}_3$ — tiosulfați
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ — acidul ditionic	$\text{M}_2^{\text{I}}\text{S}_2\text{O}_6$ — ditionați
$\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ — acizii politionici	$\text{M}_2^{\text{I}}\text{S}_x\text{O}_6$ — politionați

(x poate avea valorile 3, 4, 5, 6).

De la heptoxidul de sulf, S_2O_7 , derivă doi peroxoacizi :

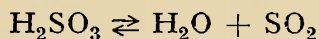
H_2SO_5 — acidul peroxomonosulfuric (acidul Caro),

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ — acidul peroxodisulfuric,

care pot fi considerați derivați ai apei oxigenate cu acid sulfuric.

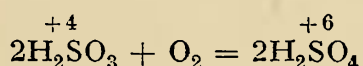
ACIDUL SULFUROS, H_2SO_3

Acidul sulfuros se obține prin introducerea bioxidului de sulf în apă. El se cunoaște numai sub formă de soluție apoasă, deoarece se descompune ușor în bioxid de sulf și apă :

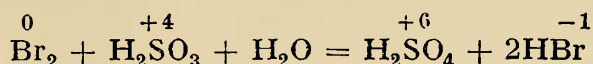


De aceea, soluția de acid sulfuros miroase puternic a bioxid de sulf.

Ca și bioxidul de sulf, acidul sulfuros este un reducător puternic, prin faptul că se oxidează ușor trecând în acid sulfuric :

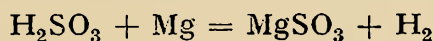


Astfel, la tratare cu bioxid de sulf sau acid sulfuros (respectiv sulfiți), o soluție violetă de permanganat se decolorează ($\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$) sau o soluție portocalie de bicromat devine verde ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$), iar o soluție galbenă-brună de apă de brom se decolorează ($\text{Br} \rightarrow \text{Br}^-$). Reducerea halogenilor de către bioxid de sulf, respectiv acid sulfuros :



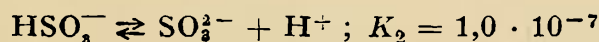
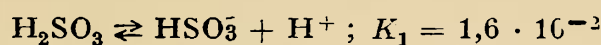
este o reacție caracteristică ; ea folosește la determinarea calitativă a acidului sulfuros, ca și a bioxidului de sulf.

Acidul sulfuros reacționează cu metalele active, formînd sulfiți :



De asemenea reacționează cu oxizi bazici și cu baze trecînd în sulfiți.

Sărurile acidului sulfuros. *Sulfiții* (sărurile acidului sulfuros) sînt produse importante. Acidul sulfuros fiind un acid bibazic slab :



de la el derivă două serii de săruri : sulfiți acizi, adică sulfiți de hidrogen și un metal, M^1HSO_3 , și sulfiți neutri, M_2^1SO_3 .

Sulfiții acizi (numiți înainte și bisulfiți) sînt solubili în apă ; unii există numai în soluție apoasă, de exemplu sulfitul acid de calciu, $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, folosit la obținerea celulozei (sub numele de leșie bisulfitică), sau sulfitul acid de sodiu, NaHSO_3 , întrebuintat în industriile textile (ca reducător în vopsitorie și decolorant).

Sulfiții neutri sînt greu solubili în apă, cu excepția sulfiților alcalini și a sulfitului de amoniu.

În soluție apoasă, sulfiții se oxidează ușor la sulfați ; de aceea trebuie păstrați în vase perfect închise. Prin reducere, ei trec în ditioniți (hipo-sulfiți), $\text{M}_2^1\text{S}_2\text{O}_4$.

Acidul sulfuros fiind un acid slab, sulfiții reacționează cu acizii tari, de exemplu cu acidul clorhidric :



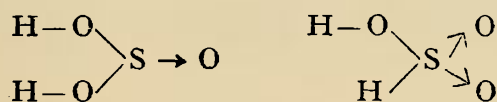
(de fapt rezultă acid sulfuros, care însă se descompune).

Sulfiții alcalini dizolvați în apă, prin tratare cu sulf, trec în tiosulfați (v. „Acidul tiosulfuric“).

Sulfiții alcalini, singurii sulfiți solubili, se prepară prin tratarea cu bioxid de sulf a soluțiilor apoase sau a suspensiilor de hidroxizi sau carbonați alcalini. Sulfiții insolubili se obțin prin reacții de dublu schimb între sulfiți alcalini și săruri solubile ale unor metale.

Dintre sulfiți, importanți sînt sulfitul de sodiu, Na_2SO_3 , și sulfitul de potasiu, K_2SO_3 .

Structura moleculei de acid sulfuros. Deși acidul sulfuros liber nu a fost izolat, i se atribuie două formule de structură, izomere :



de la care derivă același ion $[\text{OSO}]^{-2}$. Ionul SO_3^{2-} are structură de piramidă, cu bază triunghiulară și atomul de sulf în vîrf.

Cele două forme ale acidului sulfuros, deși sînt inseparabile, formează două serii de esteri organici.

În acidul sulfuros, atomul de sulf mai posedă o pereche de electroni neparticipanți, ceea ce este caracteristic atomilor care au numărul de oxidare mai mic cu doi decît numărul lor maxim de oxidare.

ACIDUL SULFURIC, H_2SO_4

Preparare. În industrie există mai multe procedee pentru obținerea acidului sulfuric; oricare ar fi însă procedeul utilizat, întâi trebuie obținut bioxidul de sulf (prin prăjirea sulfurilor metalice, mai rar prin arderea sulfului sau prin descompunerea ghipsului).

Gazele sulfuroase rezultate din cuptorul de prăjire (un amestec de circa 7—10 % SO_2 , 10 % O_2 , 83 % N_2), după ce sînt trecute prin camerele de desprăfuire (mecanice și electrice), pentru a fi purificate de praful de cenușă antrenat din cuptor, se transformă în acid sulfuric prin oxidarea bioxidului de sulf și adăugarea apei.

Oxidarea bioxidului de sulf se poate face prin două metode: prin contact și cu nitroză.

a) *Fabricarea acidului sulfuric prin contact.* Procedeul constă în oxidarea bioxidului de sulf în trioxid de sulf în prezența unui catalizator.

Gazele provenite de la prăjirea piritei în amestec cu aer, după ce în prealabil au fost desprăfuite, sînt purificate prin spălături repetate în turnuri, în contracurent cu soluții de acid sulfuric, și uscate cu acid sulfuric concentrat; în acest mod, substanțele străine antrenate, mai ales compuși de arsen, sînt eliminate pentru a nu împiedica acțiunea catalizatorului prin otrăvire. După aceea, gazele sînt încălzite într-un schimbător de căldură și apoi trecute peste catalizator (oxid de vanadiu sau oxid de fier, mai rar azbest platinat) în prezența căruia are loc oxidarea bioxidului de sulf la trioxid de sulf de către oxigenul din aer (fig. 142).

În timpul catalizei, din cauza căldurii dezvoltate, temperatura se menține între 430 și 450°C. Trioxidul de sulf format este trecut apoi prin schim-

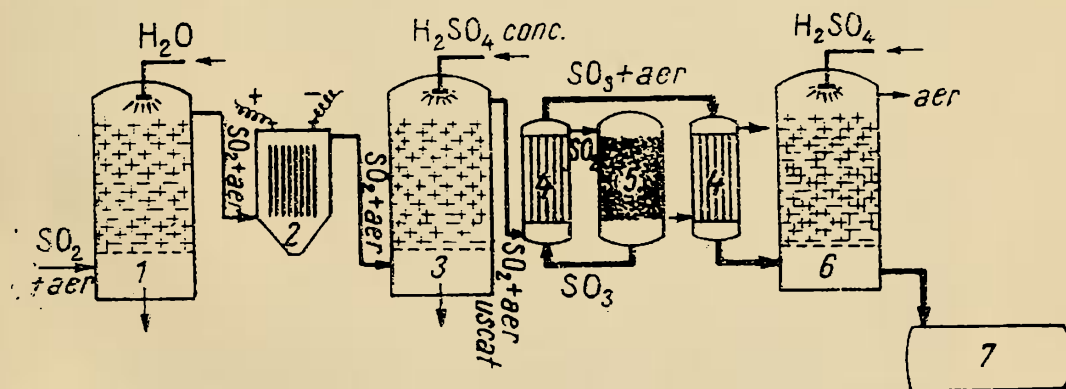


Fig. 142. Schema de fabricare a acidului sulfuric de contact:

1 — turn de spălare; 2 — filtru electric; 3 — turn de uscare; 4 — schimbătoare de căldură; 5 — sobă de cataliză; 6 — turn de absorbție; 7 — rezervor de H_2SO_4 concentrat.

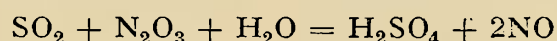
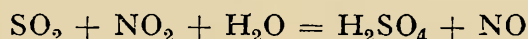
bătorul de căldură, unde cedează căldura (gazelor pe prăjire care urmează să intre în soba de cataliză). De acolo trece în turnuri de absorbție, pentru a fi absorbit în acid sulfuric concentrat.

În modul acesta se poate obține acid sulfuric foarte concentrat (98 % H_2SO_4), cum și *oleum* (acid sulfuric anhidru, în care s-a introdus o cantitate de trioxid de sulf).

În acest procedeu, reacția între bioxid de sulf și oxigen are loc la suprafața catalizatorului; de aceea, el poartă numele de „procedeu prin contact“.

Procedeu prin contact este mai simplu din punctul de vedere al reacțiilor chimice și produce un acid sulfuric mai pur și mai concentrat (98% H_2SO_4) decât acel fabricat prin procedeu cu oxizii de azot (78% H_2SO_4).

b) *Fabricarea acidului sulfuric prin procedeu cu oxizi de azot.* Oxidarea bioxidului de sulf cu ajutorul oxizilor de azot (NO_2 și N_2O_3) poate fi reprezentată în principiu prin următoarele ecuații:

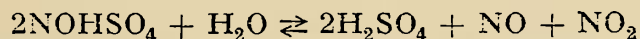


Prin urmare, în timpul oxidării bioxidului de sulf, oxizii de azot sînt reduși la monoxid de azot, care, în contact cu oxigenul din aer, trece din nou în oxizi superiori. Aceasta înseamnă că o cantitate mică de oxizi de azot ar putea transforma cantități nelimitate de bioxid de sulf în acid sulfuric.

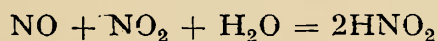
În industrie, oxidarea bioxidului de sulf cu ajutorul oxizilor de azot se face în *camere de plumb* sau în *turnuri*. Oricare ar fi instalația, gazele desprăfuite intră, cu o temperatură de 300—400°C, într-un *turn de denitrare* (*turnul Glover*), căptușit cu plăci de plumb și umplut cu material poros și rezistent la acțiunea acizilor (de exemplu gresie, pietre de lavă). Prin partea superioară a turnului curge, sub formă pulverizată, o soluție de oxizi de azot în acid sulfuric, numită „*nitroză*“, care se formează în ultima parte a instalației, în *turnul de absorbție* (*turnul Gay-Lussac*). Componentul principal al nitrozei este sulfatul acid de nitrozil (numit și acidul nitrozil-sulfuric), NOHSO_4 , care rezultă din acid sulfuric, prin înlocuirea unui atom de hidrogen cu o grupă nitrozo $-\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}$:

Procesul chimic care are loc ar putea fi explicat în modul următor.

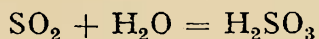
În turnul Glover, datorită suprafeței mari a materialului din interior, contactul între nitroză și gazele sulfuroase se face foarte bine. Temperatura gazelor fiind ridicată și în prezența vaporilor de apă, acidul nitrozil-sulfuric este supus hidrolizei; rezultă acid sulfuric și oxizi de azot:



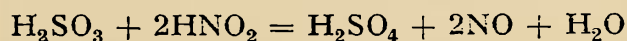
care reacționează cu apa, formînd acid azotos:



Tot în turn, bioxidul de sulf din gazele de prăjire reacționează cu apa, formînd acidul sulfuros:

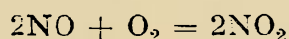


Acesta reacționează cu acidul azotos și formează acid sulfuric, monoxid de azot și apă:

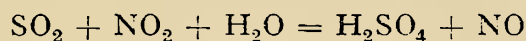


În același timp, din cauza temperaturii înalte se evaporă o parte din apa conținută în acid, astfel încât în rezervorul de plumb, care se găsește la baza turnului, se adună acid sulfuric mai concentrat (75 — 78 %), numit *acid de turn*.

Restul de gaze (70 — 80 %, format din bioxid de sulf, aer și oxizi de azot) se ridică în partea de sus a turnului, și răcit sub 100°C de nitroza care intră, trece în camerele de plumb (încăperi de formă paralelipipedică, de obicei trei la număr, goale în interior, cu pereții și fundul din plăci de plumb), unde are loc oxidarea monoxidului de azot la bioxid de azot :

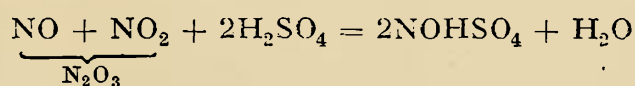


Acesta, în prezența apei reci introduse în camere sub formă de ploaie fină, oxidează bioxidul de sulf la acid sulfuric :



Acidul sulfuric format, numit *acid de cameră*, are o concentrație de 60 — 70 %. El se adună în partea inferioară a camerelor.

Gazele care părăsesc camerele de plumb, practic, nu mai conțin bioxid de sulf, ci numai oxizi de azot. Ele pătrund prin partea inferioară a turnului Gay-Lussac (construit de asemenea din plăci de plumb și umplut cu un material poros). Prin partea superioară curge, sub formă de picături fine, acid sulfuric concentrat, adus din turnul Glover. Acidul absoarbe oxizii de azot, formînd sulfat acid de nitrozil :



care este apoi trimis în turnul Glover, unde stropește gazele ce vin de la prăjirea piritei.

Gazele din turnul de absorbție Gay-Lussac, formate din resturi de oxizi de azot și oxigen care nu au intrat în reacție, sînt eliminate în atmosferă. Pentru a compensa pierderile în oxizi de azot, în turnul de denitrare se introduce o cantitate mică de acid azotic.

Instalația cu camere de plumb prezintă însă unele dezavantaje : concentrația mică a acidului sulfuric obținut (65 %), cantități mari de plumb ca material de instalații (de unde prețul ridicat al instalației), aparatura ocupă spații mari și capacitatea de producție este scăzută. Din această cauză se preferă instalații cu turnuri.

În *turnuri*, reacția de oxidare a bioxidului de sulf se face cu mult mai repede decît în camerele de plumb și prin aceasta productivitatea și concentrația acidului este mărită.

Instalația se compune din cinci turnuri (fig. 143), două de *producție*, similare turnurilor Glover, unul de *oxidare*, în locul camerelor de plumb, și două de *absorbție*, similare turnurilor Gay-Lussac. Turnul de oxidare este gol în interior.

Gazele de prăjire cu conținut de SO_2 intră în turnurile de producție, unde oxizii de azot oxidează bioxidul de sulf. Cum la ieșirea din turnurile

de producție (după oxidarea bioxidului de sulf) gazele conțin mai mult NO decât NO₂, ele sînt trecute în turnul de oxidare, unde sînt oxidate pînă la un grad aproape de N₂O₃, și apoi în turnurile de absorbție, unde are loc absorbția lor în acid sulfuric, adică formarea nitrozei. Aceasta este trimisă apoi în turnurile de producție.

Acidul sulfuric obținut în camerele de plumb are concentrația de 65 %, iar cel obținut în turnuri este de 75 %; pentru a avea o concentrație mai mare el trebuie supus evaporării.

Cea mai mare concentrație la care se poate ajunge prin încălzirea acidului sulfuric este 98 %; în practică se obține concentrarea pînă la 96 %.

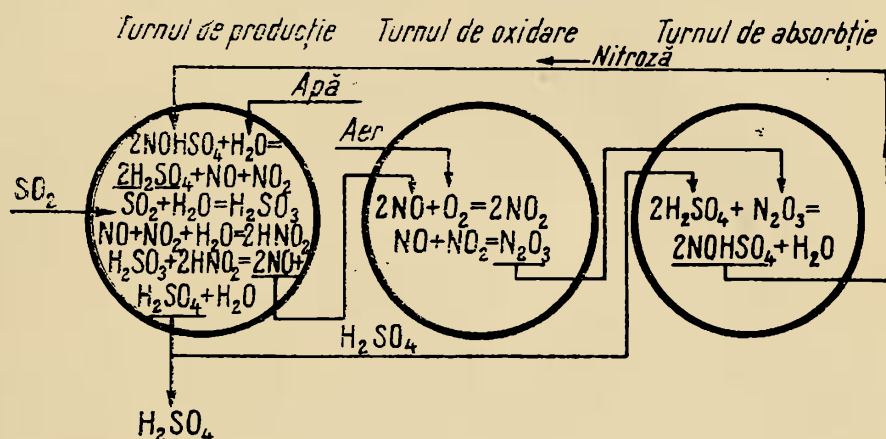


Fig. 143. Schema reacțiilor la fabricarea acidului sulfuric prin procedeul cu nitroză, în turnuri.

Proprietăți fizice. Acidul sulfuric este un lichid incolor, fără miros și vâcos, cînd este concentrat. În stare pură cristalizează la 10,36°C.

Se cunosc diferiți hidrați ai acidului sulfuric, de exemplu H₂SO₄ · H₂O, care cristalizează la +8,5°C; H₂SO₄ · 2H₂O, care cristalizează la -38°C; H₂SO₄ · 4H₂O, care cristalizează la -27°C.

Acidul de 98,2 % are densitatea 1,84 și fierbe la 338°C. Dacă acidul este mai diluat, prin încălzire distilă întîi apa pînă cînd concentrația acidului ajunge la 98,2 %; tot așa, cînd concentrația acidului este mai mare decît 98,2 %, prin fierbere se degajă întîi SO₃, pînă cînd acidul ajunge din nou la concentrația de 98,2 %. Amestecul de 98,2 % acid sulfuric cu apă, în timpul fierberii, respectiv distilării, nu își mai schimbă compoziția; el este deci un *amestec azeotrop*.

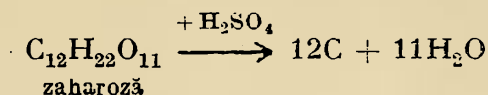
Acidul sulfuric se dizolvă în apă în orice proporție și cu degajare de foarte multă căldură ($\Delta H = -20,42$ kcal/mol) datorită hidratării ionilor HSO₄⁻ și H₃O⁺.

Dacă se toarnă brusc acid sulfuric în apă, acesta fiind mai greu decît apa, se adună în fundul vasului, încălzind apa din stratul imediat superior. Temperatura apei astfel încălzită se poate ridica chiar la 100°C; vaporii de apă produși pot răbufni prin toată masa de lichid, antrenînd și împrîșcînd în afară picături de acid sulfuric. Din cauza energiei reacției între acidul sulfuric și apă, *nu trebuie turnat niciodată apă în acid sulfuric*; pentru pre-

pararea unor soluții de acid sulfuric, se introduce acidul sulfuric câte puțin în apă, amestecând continuu.

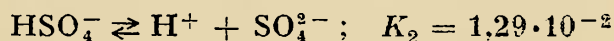
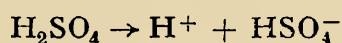
Acidul sulfuric este foarte avid de apă. Astfel, dacă o cantitate cîntărită de acid sulfuric este ținută un timp descoperită într-un pahar, masa lui crește datorită absorbției vaporilor de apă din atmosferă. Pe această proprietate se bazează întrebuințarea acidului sulfuric ca deshidratant (de exemplu în exsicatoare, în laborator); de asemenea, și în multe reacții chimice se folosește acid sulfuric pentru îndepărtarea apei formate în reacție.

Caracteristică este acțiunea acidului sulfuric asupra substanțelor organice. Dacă se toarnă puțin acid sulfuric peste zahăr, hîrtie sau lemn, aceste substanțe întii se îngălbenesc și pe urmă se înnegresc. Acidul sulfuric scoate hidrogenul și oxigenul din substanțele organice pentru a forma apă, și în modul acesta carbonul rămîne liber, colorînd restul substanțelor în negru :

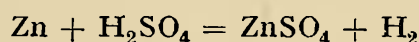


Deoarece substanțele organice sînt distruse prin acțiunea acidului sulfuric, trebuie multă atenție la manipularea lui.

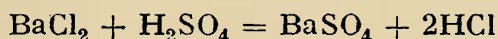
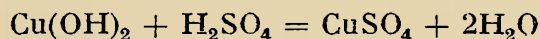
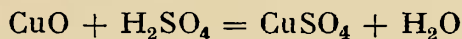
Proprietăți chimice. Acidul sulfuric este un acid bibazic tare, în soluție apoasă diluată, prima disociație fiind practic completă :



Acidul sulfuric diluat reacționează numai cu metalele situate în seria tensiunilor electrochimice la stînga hidrogenului; rezultă sulfatul metalului respectiv și hidrogen. De exemplu :

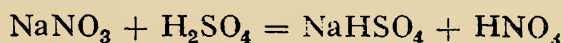


Ca oricare acid tare, acidul sulfuric reacționează și cu oxizi bazici, cu baze sau cu săruri, formînd sulfati :



Astfel, dacă în acid sulfuric diluat (sau o soluție de sulfat) se pun cîteva picături de soluție de clorură de bariu, se formează un precipitat alb de sulfat de bariu, BaSO_4 . Reacția fiind caracteristică atît ionului SO_4^{2-} cît și ionului Ba^{2+} , folosește ca reacție de identificare și determinare a acestor ioni.

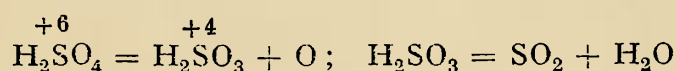
Avînd punctul de fierbere ridicat, acidul sulfuric poate înlocui un acid mai volatil din sărurile sale. Astfel, prin încălzirea azotatului de sodiu cu acid sulfuric, rezultă acid azotic :



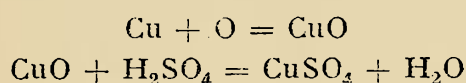
Importanță practică prezintă comportarea acidului sulfuric față de fier și plumb. Fierul este foarte ușor atacat de acidul sulfuric diluat, dar rezistă acțiunii acidului concentrat. Acest fenomen se numește *pasivitate*. El se datorește sulfatului de fier format din oxidul de fier rezultat intermediar prin acțiunea oxidantă a acidului sulfuric concentrat. Sulfatul de fier se depune sub formă de strat subțire pe suprafața metalului, astfel încât împiedică acidul sulfuric concentrat să atace mai departe fierul. Sulfatul de fier este solubilizat de acidul sulfuric diluat; deci, în acest mediu, stratul protector se dizolvă și astfel fierul este mereu expus acțiunii acidului. Din această cauză, numai acidul sulfuric concentrat (peste 93% H_2SO_4) poate fi păstrat în vase de fontă.

Plumbul este atacat numai superficial de acidul sulfuric diluat, stratul de sulfat de plumb fiind protector; în schimb este atacat de acidul sulfuric concentrat (peste 80% H_2SO_4), în care sulfatul de plumb este solubil.

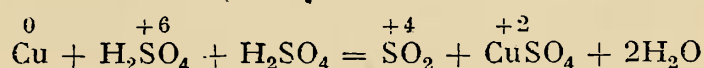
Acidul sulfuric poate ceda oxigen, comportându-se deci ca un *oxidant*. În aceste reacții, sulfurul, de la numărul de oxidare +6, trece la numărul de oxidare +4:



Astfel, în reacția dintre acidul sulfuric și cupru, oxigenul eliberat oxidează metalul la oxid, care reacționează cu o altă cantitate de acid sulfuric:

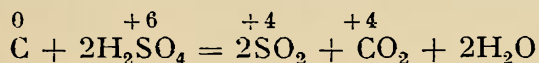


Prin urmare, cuprul, cedînd doi electroni, se oxidează, pe cînd sulfurul, primînd doi electroni, se reduce:



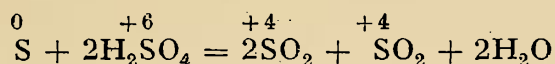
De aceea, dacă într-o eprubetă care conține acid sulfuric concentrat se introduce o cantitate mică de cupru (sîrmă sau strunjitură), la încălzire se degajă bioxid de sulf, care se recunoaște după miros. (Dacă, după răcire, se toarnă în eprubetă puțină apă, soluția are culoarea albastră din cauza sulfatului de cupru format.)

În mod similar, carbonul este oxidat de acidul sulfuric concentrat, la cald:



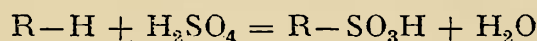
Astfel, dacă într-o eprubetă prevăzută cu tub de culegere se introduce o bucată mică de cărbune de lemn și apoi se toarnă acid sulfuric concentrat, la încălzire pînă la fierbere are loc o degajare concomitentă de bioxid de sulf și bioxid de carbon. (Bioxidul de sulf se identifică introducînd capătul tubului de culegere într-o eprubetă cu soluție diluată de iod în iodură de potasiu; soluția se decolorează. Pentru identificarea bioxidului de carbon, capătul tubului de culegere se cufundă într-o eprubetă cu apă de var; aceasta se tulbură.)

Tot așa, acidul sulfuric concentrat la cald poate oxida sulful la bioxid de sulf :



Astfel, dacă într-o eprubetă care conține o cantitate mică de sulf, se toarnă câțiva mililitri de acid sulfuric concentrat și se încălzește pînă la fierbere, sulful se topește sub stratul de acid și reacționează cu acidul sulfuric ; se degajă bioxid de sulf, care se identifică după miros, sau, mai bine, prin decolorarea unei soluții de iod în iodură de potasiu.

Cu unii compuși organici, acidul sulfuric formează *acizi sulfonici*. No-tînd compusul organic cu $\text{R}-\text{H}$, în care R reprezintă un radical organic, iar acidul sulfonic cu $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$, reacția de sulfonare se poate reprezenta în forma generală :



Sulfonarea este o reacție importantă în chimia organică.

Întrebuințări. Acidul sulfuric este unul din cele mai importante produse din întreaga industrie chimică ; aproape că nu există nici o ramură a economiei naționale, unde, într-o măsură mai mare sau mai mică, direct sau indirect, să nu se utilizeze acidul sulfuric. Astfel, acidul sulfuric este întrebuințat la fabricarea multor acizi ca : acidul clorhidric, acidul azotic, acidul carbonic, acidul fosforic, la fabricarea unor explozivi, a celuloidului și a unor coloranți (în amestec cu acid azotic), la fabricarea uleiurilor tehnice pentru industria textilă și tăbăcărie, la fabricarea unor insecticide, la rafinarea unor produse petroliere (benzine, petrol lampant, uleiuri etc.), la decaparea metalelor.

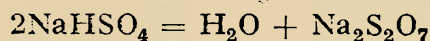
Trebuie menționat rolul important al acidului sulfuric la fabricarea îngrășămintelor agricole, mai ales a sulfatului de amoniu și a superfosfaților. Pentru prepararea superfosfaților se consumă aproape jumătate din producția mondială de acid sulfuric.

Acidul sulfuric se folosește și la fabricarea sărurilor sale — sulfatii.

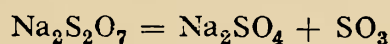
Producția de acid sulfuric este asigurată în Republica Socialistă România în special de : Uzina de îngrășăminte chimice Valea Călugărească, Uzina de superfosfați și acid sulfuric Năvodari, Combinatul chimic Turnu-Măgurele, Uzinele chimico-metalurgice din Baia Mare etc.

Sărurile acidului sulfuric. *Sulfatii* (sărurile acidului sulfuric) sînt de două tipuri : sulfatii acizi, $\text{M}'\text{HSO}_4$, și sulfatii neutri, $\text{M}'_2\text{SO}_4$.

Sulfatii acizi ai metalelor alcaline (sulfatii de hidrogen și metal alcalin), cunoscuți și sub denumirea veche de bisulfatii, sînt ușor solubili în apă. Prin încălzire peste punctul de topire pierd apă și trec în piro-sulfatii, $\text{M}'_2\text{S}_2\text{O}_7$:



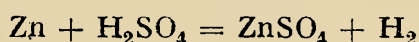
care, la încălzirea mai puternică, se descompun în sulfatii și trioxid de sulf :



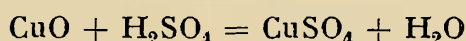
Sulfatii neutri sînt stabili la temperatură mai înaltă. Cei mai mulți sînt solubili în apă. (Excepție fac sulfatii de plumb, bariu, stronțiu și calciu.) Sulfatii solubili în apă cristalizează din soluție sub formă de hidrați cristalini (de exemplu, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ etc.) Mulți dintre sulfatii formează săruri duble [de exemplu $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, alaunul].

Prepararea sulfatilor se poate realiza prin diferite metode generale ca :

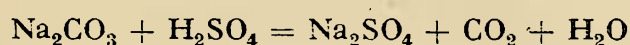
— tratarea metalelor cu acid sulfuric :



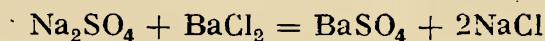
— tratarea oxizilor sau hidroxizilor cu acid sulfuric :



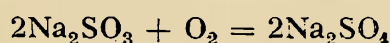
— tratarea sărurilor unor acizi volatili cu acid sulfuric :



— prin reacție de dublu schimb între un sulfat și o sare a metalului respectiv :



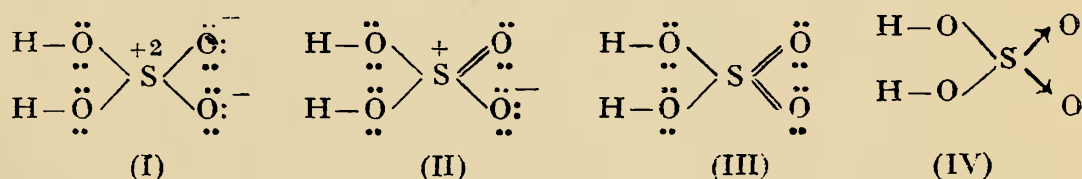
— oxidarea sulfurilor sau a sulfiților :



Unii sulfatii se găsesc în pămînt sub formă de minerale, de exemplu : sulfatul de calciu, CaSO_4 (ghipsul), sulfatul de bariu, BaSO_4 (baritina) etc.

Structura moleculei de acid sulfuric. Cercetări efectuate cu raze X au arătat că ionul SO_4^{2-} este o grupă structurală bine definită, în care legăturile covalente dintre cei patru atomi de oxigen și atomul central de sulf sînt echivalente între ele. Cei patru atomi de oxigen se găsesc în vîrfurile unui tetraedru regulat, lungimea legăturii S—O fiind de 1,51 Å.

Pentru molecula de H_2SO_4 sînt posibile structurile I, II și III :

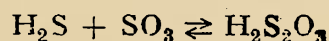


molecula reală a acidului sulfuric avînd structură intermediară între aceste structuri limită. Se obișnuiește să se folosească pentru acidul sulfuric și formula (IV), care indică o structură echivalentă cu structura (I).

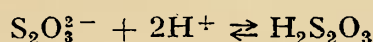
Se observă că la structura (I) legăturile sînt formate prin participarea orbitalilor 3s și 3p, pe cînd la structurile (II) și (III), la formarea legăturilor participă și orbitalii 3d.

ACIDUL TIOSULFURIC, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Deși foarte instabil, acidul tiosulfuric rezultă prin sinteză din trioxid de sulf și hidrogen sulfurat, în soluție eterică :



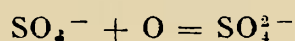
sau prin tratarea unor tiosulfați cu acid clorhidric :



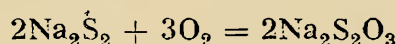
Dintre sărurile lui — *tiosulfați* — se cunosc numai cei neutri, $\text{M}_2^{\text{I}}\text{S}_2\text{O}_3$, care sînt stabili. Ei se obțin fierbînd sulfiții cu sulf :



reacție analogă cu oxidarea sulfiților la sulfați :

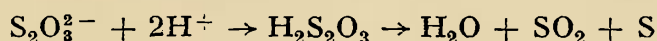


După altă metodă industrială, tiosulfații se prepară prin oxidarea polisulfurilor cu oxigenul atmosferic sau cu un oxidant slab :



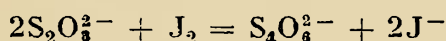
Tiosulfații metalelor alcaline sînt substanțe stabile, ușor solubile în apă; din soluție cristalizează sub formă de hidrați cristalini. Tiosulfații metalelor grele formează complecși.

Prin tratarea soluțiilor apoase ale tiosulfaților cu un acid rezultă bioxid de sulf și sulf. Intermediar se formează acid tiosulfuric :



Tiosulfatul de sodiu cristalizează în cristale incolore, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. El este solubil în apă, dizolvarea fiind însoțită de absorbție de căldură.

Caracteristică este reacția lui cu iod, cînd trece în tetratationat de sodiu :

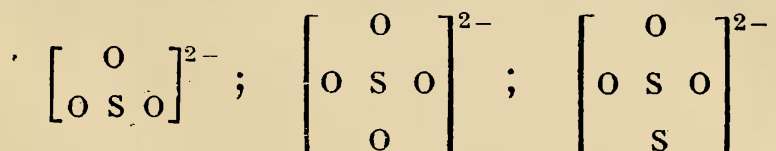


Tiosulfatul de sodiu are multe întrebuințări; de exemplu folosește la îndepărtarea clorului din țesăturile înălbite cu clor :



(de unde numele lui de *anticlor*). De asemenea este utilizat în fotografie pentru îndepărtarea bromurii de argint neatacate de lumină de pe placa fotografică (*fixator*). În consum, tiosulfatul de sodiu mai este denumit în mod greșit hiposulfid de sodiu.

Structura moleculei de acid tiosulfuric. În molecula ionului tiosulfat cei doi atomi de sulf nu sînt echivalenți. Comparînd structura ionilor : SO_3^{2-} , SO_4^{2-} și $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$



se observă că ionul $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ se deosebește de ionul SO_3^{2-} prin adăugarea unui atom de sulf. Prin urmare, trecerea ionului sulfid în ionul tiosulfat este un proces de oxidare. (Acidul tiosulfuric era considerat înainte a fi un produs de reducere a acidului sulfuros, de unde și numele lui impropriu de „acid hiposulfuric”).

sulfuros”¹⁾). De asemenea se observă că ionul SO_4^{2-} se deosebește de ionul $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ prin înlocuirea unui atom de oxigen cu un atom de sulf. (Deoarece prin prefixul *tio* se arată că sulful a înlocuit oxigenul într-o combinație, numele corect al compusului este acid *tiosulfuric*.) Atomul de sulf central are numărul de oxidare +6, iar atomul de sulf legat, numărul de oxidare -2 (ca și atomii de oxigen).

SELENIUL, Se

În natură, seleniul se găsește ca urme în multe sulfuri, de exemplu în pirită și blende. Din această cauză, industrial, seleniul se extrage din nămolul camerelor de plumb de la fabricarea acidului sulfuric sau din praful depus în camerele de desprăfuire a gazelor provenite de la arderea piritelor.

Seleniul din nămoluri este trecut în soluție prin tratare cu acid sulfuric concentrat; rezultă acid selenios, H_2SeO_3 , și acid selenic, H_2SeO_4 , care, prin tratare cu acid clorhidric, trece de asemenea în acid selenios. Prin tratarea acestuia cu bioxid de sulf precipită seleniul roșu, amorf.

Seleniul este o substanță solidă, care, ca și sulful, se prezintă sub mai multe modificări alotropice: *seleniul roșu*, *seleniul amorf*, *seleniul sticlos* și *seleniul cenușiu*.

Seleniul roșu cristalizează în sistemul monoclinic și este solubil în sulfură de carbon; seleniul amorf este o pulbere brună.

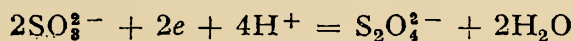
Seleniul sticlos este o masă brună-roșatică sau cenușie, casantă. Este rău conducător de electricitate; încălzit la peste 50°C trece în seleniu cenușiu, o masă cristalină (cristalizată în sistemul hexagonal-romboedric) care prin iradiatii luminoase devine de 1 000 de ori mai bun conducător de electricitate decât este la întuneric; acest fenomen se bazează pe faptul că la iradierea cu radiații luminoase, electronii din atomi, acceptând energie, sînt promovați pe nivele superioare de energie, dar fără să treacă afară, în spațiul exterior învelișului electronic. În modul acesta ei devin mai liberi și conduc curentul electric (v. „Metale”).

Cînd iradierea se face însă cu lumină ultravioletă, a cărei energie este mai mare decât a luminii vizibile, atunci se produce emisie de electroni (efect fotoelectric).

În stare lichidă, seleniul are culoarea roșie-brună; vaporii sînt gălbui. Cercetările au arătat că peste 400°C , molecula de seleniu este biatomică; în mod obișnuit conține însă opt atomi (Se_8).

Încălzit, seleniul arde cu flacără albastră, răspîndind un miros neplăcut; rezultă anhidrida selenioasă, SeO_2 , o substanță albă, solidă, foarte solubilă în apă, cu care formează acidul selenios, H_2SeO_3 .

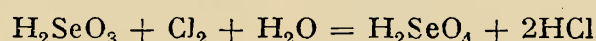
¹⁾ Acidul hiposulfuros este acidul *ditionos*, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, ale cărui săruri, *ditioniții* (*hiposulfii*), se pot obține prin reducerea sulfiților:



Seleniul se combină cu multe metale, formînd *seleniuri*, analoge sulfurilor. Cu hidrogenul formează hidrogenul seleniat, H_2Se , gaz incolor, cu miros specific neplăcut, puțin solubil în apă. Soluția lui dă reacții acide; este acidul selenhidric, H_2Se . În combinațiile cu hidrogenul și cu metalele, seleniul, ca de altfel și sulfurul, este componentul electronegativ.

Seleniul este atacat de acidul sulfuric concentrat, acidul azotic și hidroxizi alcalini. Încălzit cu acid azotic diluat formează acidul selenios, H_2SeO_3 (după cum sulfurul în aceleași condiții formează acid sulfuros, H_2SO_3).

Acidul selenios la rece este cristalizat în prisme hexagonale. Prin acțiunea unui oxidant puternic trece în acid selenic, H_2SeO_4 ;



care este un acid tare, bibazic și ale cărui săruri, seleniații, M_2SeO_4 , se comportă asemănător sulfatilor, fiind de obicei izomorfi cu ei.

Compușii de seleniu sînt foarte toxici. Astfel, hidrogenul seleniat cauzează dureri de cap, chiar în concentrații mici; în concentrații mari atacă mucoasele.

Deoarece sensibilitatea seleniului față de intensitățile luminii întrece cu mult aceea a ochiului omenesc, seleniul este întrebuințat în special în industria electrotehnică pentru celulele fotoelectrice, instalații de semnalizare, televizoare, filme sonore, fotocolorimetre etc. (În aceste dispozitive variațiile intensității luminoase sînt transformate în variații de curent electric.) Seleniul este de asemenea folosit pentru redresoare de curent alternativ.

TELURUL, Te

Ca și seleniul, telurul ¹⁾ se găsește în natură sub formă de telururi, însoțind sulfurile. El se extrage din minereuri (de exemplu din *nagyagit*, un amestec izomorf de sulfuri și telururi de plumb, aur, cupru, argint și antimoniu) sau, uneori, prin prelucrarea nămolului anodic de la rafinarea cuprului, sau din praful din camerele de desprăfuire ale fabricilor de acid sulfuric.

Telurul este o substanță cristalină (cristalizează în sistemul hexagonal-romboedric), de culoare albă-argintie, cu luciu metalic și foarte casantă. Conductibilitatea electrică a telurului este foarte mică (de 100 000 ori mai mică decît a argintului); ea crește la lumină, dar nu așa de mult ca la seleniu.

Telurul se mai poate prezenta ca o pulbere de culoare brună; este așa-numitul *telur amorf*.

Încălzit în aer, telurul arde cu flacără albastră-verzuie dînd anhidrida teluroasă, TeO_2 , o substanță incoloră, greu solubilă în apă, dar solubilă în

¹⁾ Este interesant de menționat că telurul a fost descoperit în 1782 în minereurile aurifere din Transilvania; M. H., *Klaproth*, care l-a studiat, i-a dat numele de *telur* după „*tellus*” (în lb. greacă = pămînt).

acizi tari. În afară de acest oxid stabil al telurului se mai cunoaște și trioxidul de telur, TeO_3 .

Telurul se combină cu multe metale, formînd *telururi*; mai greu se combină cu hidrogenul, formînd hidrogenul telurat, H_2Te , gaz incolor, toxic, cu miros neplăcut, asemănător hidrogenului arseniat.

Acidul teluros, H_2TeO_3 , este un acid foarte slab, care nu a fost însă obținut în stare pură. Prin oxidarea energică a telurului sau a bioxidului de telur se obține acidul teluric, H_6TeO_6 , care, spre deosebire de acidul sulfuric sau acidul selenic, este un acid foarte slab. La încălzire peste 300°C pierde apă, trecînd în TeO_3 , o pulbere galbenă, insolubilă în apă, care la încălzire înaintată trece în bioxid de telur, TeO_2 .

Telurul este puțin întrebuințat în tehnică. În metalurgie se adaugă la aliaje speciale pentru a mări rezistența, duritatea și stabilitatea lor față de agenții corosivi. Mai este folosit pentru redresoare de curent.

POLONIUL, Po

Poloniul sau radiul F, (RaF), este primul element radioactiv descoperit (*Marie și Pierre Curie*, 1898). În minereul pechblendă se găsesc cantități mari de poloniu, împreună cu radiul, al cărui produs de dezagregare radioactivă este.

Întrucît 1 g radiu este în echilibru radioactiv cu 1/5000 g poloniu, extragerea poloniului direct din pechblendă este foarte anevoioasă. De obicei, ca materie primă se folosesc reziduurile de la prelucrarea pechblendelor pentru radiu.

Poloniul este mult mai radioactiv decît radiul, timpul său de înjumătățire fiind mai scurt (140 zile). Prin dezintegrare radioactivă, prin emisie de particule α , trece în izotopul ^{206}Pb , ultimul element al familiei radioactive a uraniului :



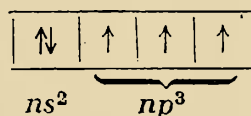
Comportarea chimică a poloniului seamănă cu aceea a telurului. Sărurile sale hidrolizează cu ușurință.

GRUPA A V-A PRINCIPALĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

Grupa a V-a principală a sistemului periodic cuprinde elementele azot, N, fosfor, P, arsen, As, antimoniu, Sb, și bismut, Bi.

Atomii acestor elemente au stratul electronic exterior format din cinci electroni :



Existența acestor cinci electroni conferă în principiu elementelor numărul de oxidare maxim cinci. În realitate, însă, acest număr maxim se manifestă numai foarte rar. El se întâlnește în unii compuși pentahalo-gești. (În compușii oxigenați, de tipul X_2O_5 , elementul X este în realitate tetracoordinat.)

Atomii elementelor grupei a V-a principale nu formează în general combinații ionice. În soluție nu se cunosc cationi decât de la antimoniu, Sb^{3+} , și bismut, Bi^{3+} . În acești cationi, electrovalența maximă teoretică posibilă pentru grupă nu este atinsă. (Numai cei trei electroni p sînt ionizabili și nu și cei doi electroni s .) La aceste elemente mai grele, ionizarea este posibilă datorită ecranizării nucleului de către mai multe straturi electronice.

Fiind așezate mai departe de gazele rare, la elementele acestei grupe atomii nu manifestă, în general, tendință de a forma ioni negativi (repulsia datorită electronilor atomilor este atît de mare, încît nucleul nu poate să mai atragă alți trei electroni necesari completării învelișului electronic exterior). Ionii N^{3-} , P^{3-} și As^{3-} există numai în stare solidă (în unele nitruri, fosfuri sau arseniuri metalice).

Atomii elementelor grupei a V-a principale tind, însă, să-și completeze stratul electronic exterior prin formare de *legături covalente*.

În mod obișnuit, conform regulii octetului, atomii elementelor grupei a V-a pot forma trei covalențe; compușii respectivi au formula generală XR_3 . La formarea covalențelor participă cei trei electroni p .

Cum regula octetului se aplică riguros la a doua perioadă mică, azotul poate fi numai tricovalent.

În cazuri speciale, din cauza existenței perechii de electroni neparticipanți s^2 , atomii elementelor grupei pot forma și combinații în care sînt legați coordinativ, avînd rol de *donori* de electroni. Această proprietate este pronunțată la azot. (Omologii azotului pot avea rol și de acceptori de electroni).

O dată cu creșterea volumului atomic crește și valoarea maximă a numărului de coordinație a acestor elemente. Regula octetului, valabilă riguros la azot, limitează numărul de coordinație al acestui element la patru. La fosfor, arsen și uneori la antimoniu, numărul maxim de coordinație este cinci, de exemplu în halogenuri (PF_5 , PCl_5 , AsF_5 , SbF_5). Antimoniul și bismutul formează complecși în care numărul lor de coordinație se ridică chiar la șase, de exemplu în $[\text{Sb}(\text{OH})_6]\text{K}$ și $[\text{BiJ}_6]\text{K}_2$.

Proprietățile fizice ale elementelor grupei a V-a principale sînt arătate în tabela 34.

Tabela 34

Caracteristicile elementelor din grupa a V-a principală a sistemului periodic

Caracteristici	Azot N	Fosfor P	Arsen As	Antimoniu Sb	Bismut Bi
Numărul atomic	7	15	33	51	83
Configurația electronică exterioară	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$	$5s^2 5p^3$	$6s^2 6p^3$
Masa atomică	14,007	30,974	74,922	121,75	208,98
Densitatea (s), g/cm^3	0,96	1,82	5,72	6,69	9,80
Punctul de topire, $^{\circ}\text{C}$	-210,0	44,1	817 (36 at)	630,5	271,0
Punctul de fierbere, $^{\circ}\text{C}$	-195,8	280	633	1 640	1 560
Potențialul de ionizare, eV	14,54	11,0	10,0	8,64	8,0
Electronegativitatea (Pauling),	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
Raza de covalență, Å	0,74	1,10	1,21	1,41	1,52
Raza ionică (pt. X^{3-}), Å	1,71	2,12	2,22	2,45	—

Omologii azotului au proprietatea de a exista sub formă de mai multe modifi cații alotropice, dintre care, la arsen, antimoniu și bismut, modifi cația alotropică obișnuită este cea metalică.

Azotul are molecula biatomică; în stare gazoasă, fosforul, arsenul și antimoniul au molecula formată din patru atomi; molecula de bismut este biatomică. În stare solidă, fosforul, arsenul și antimoniul au atît structură tetraedrică (P_4 , As_4 , Sb_4), cît și structură metalică; bismutul are numai structură metalică.

Cu hidrogenul, elementele grupei a V-a formează combinații de tipul XH_3 , unde X reprezintă elementul grupei, adică NH_3 , PH_3 , AsH_3 etc. În timp ce combinațiile cu hidrogenul ale elementelor grupei a VII-a (hi-

dracizii halogenați) au caracter puternic acid, iar cele din grupa a VI-a, caracter slab acid (ca de exemplu H_2S), combinațiile cu hidrogenul ale elementelor grupei a V-a nu mai au caracter acid¹⁾ (NH_3 este o bază slabă).

Stabilitatea hidrurilor este din ce în ce mai mică la ultimele elemente ale grupei : amoniacul, NH_3 , este un compus stabil, pe cînd hidrura de bismut, BiH_3 , este atît de nestabilă, încît a fost obținută cu greu.

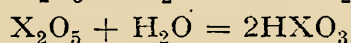
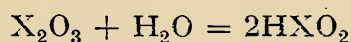
Aceasta reiese, de altfel, din căldurile de formare ale acestor hidruri ;

Hidrura		NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
Căldura de formare, kcal/mol	l	-11	-6	43	35
	g	-16,07	-2,3	43,6	81,8

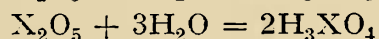
Molecula de NH_3 poate adăuga un ion de hidrogen, formînd radicalul amoniu, care în soluție formează ionul pozitiv monovalent NH_4^+ . Această manifestare este mai puțin accentuată la PH_3 , care formează radicalul fosfoniu PH_4 , și nu se mai întîlnește la celelalte elemente. În aceste combinații, numărul de coordinație al azotului și fosforului este patru.

Cu oxigenul, elementele grupei a V-a principale formează combinații de tipul X_2O_3 și X_2O_5 , care sînt anhidride. Astfel, N_2O_3 este anhidrida azotoasă și N_2O_5 — anhidrida azotică ; P_2O_3 — anhidrida fosforoasă și P_2O_5 — anhidrida fosforică etc.

Acizii corespunzători sînt de tipul HXO_2 și HXO_3 :



(de exemplu HNO_2 și HNO_3) sau de tipul H_3XO_3 și H_3XO_4 :



(de exemplu H_3AsO_3 și H_3AsO_4).

Tăria acizilor în care elementul are număr de oxidare cinci se micșorează o dată cu creșterea numărului atomic al elementului :

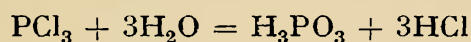
HNO_3	H_3PO_4	H_3AsO_4	$\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	$\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} (?)$
acid azotic	acid fosforic	acid arsenic	acid antimonie	acid bismutic (?)

Astfel, acidul azotic este un acid tare, acidul fosforic un acid de tărie mijlocie, iar acidul arsenic și acidul antimonie sînt acizi slabi (cunoscuți numai în soluție sau ca săruri). Compoziția acidului bismutic nu este cunoscută (există însă săruri care derivă de la acest acid).

Cu creșterea numărului atomic crește și caracterul electropozitiv al elementelor grupei a V-a principale. Astfel N_2O_3 și P_2O_3 sînt anhidride acide, pe cînd As_2O_3 și Sb_2O_3 au caracter amfoter, iar Bi_2O_3 este un oxid cu caracter bazic pronunțat.

¹⁾ Din această cauză, formulele lor nu se scriu cu hidrogenul înainte, ca la acizi (de exemplu : NH_3 și nu H_3N ; PH_3 și nu H_3P).

Intensificarea caracterului electropozitiv se manifestă și în ce privește acțiunea apei asupra derivaților halogenați. De exemplu, tricolorura de fosfor este total hidrolizată în acid fosforos și acid clorhidric :



Tricolorura de arsen, AsCl_3 , este parțial hidrolizată datorită reacției în sens contrar (hidroxidul de arsen rezultat are caracter amfoter). Hidroliza tricolorurii de antimoniu, SbCl_3 , și a tricolorurii de bismut, BiCl_3 , se oprește la o etapă intermediară, cu formarea unor săruri ale oxidului de antimoniu sau de bismut, $[\text{SbO}]^+$ sau $[\text{BiO}]^+$, în soluție rămânând o cantitate de ioni Sb^{3+} și Bi^{3+} .

Unele elemente ale grupei pot manifesta și alte grade de oxidare față de oxigen; astfel, azotul formează combinații cu oxigenul în care are numerele de oxidare de la +1 la +5.

Ca și la elementele altor grupe principale ale sistemului periodic, primul element (azotul) și ultimul element (bismutul) din grupă manifestă proprietăți oarecum diferite de fosfor, arsen și antimoniu. Astfel, azotul este mai puțin reactiv, derivații lui trihalogenați sînt instabili, nu poate forma derivați pentahalogenați etc.

AZOTUL, N

Răspîndire în natură. Azotul este foarte răspîndit în natură. În stare liberă intră în compoziția aerului în proporție de 4/5.

Aerul. Pînă la descoperirea oxigenului se presupunea că aerul este o substanță unitară. Abia în 1777 s-a ajuns la concluzia că aerul trebuie să fie un amestec de două gaze: oxigen și azot, gaze denumite astfel de către *Lavoisier*, care prin experiența lui istorică — oxidarea mercurului în retortă — a demonstrat că aerul este un amestec alcătuit din 1/5 oxigen și 4/5 azot.

Faptul că aerul este un amestec format din oxigen și azot se mai poate demonstra aprinzînd (cu o vergea de sticlă încălzită) o bucătică de fosfor într-o capsulă de porțelan, așezată pe un dop de plută ce plutește pe apă, într-un cristalizor, totul fiind acoperit cu un clopot de sticlă (fig. 144).



Fig. 144. Arderea fosforului în aer.

Tabela 35

Compoziția aerului

Gazul	% de volum	% de masă
Azot	78,095	75,525
Oxigen	20,939	23,140
Bioxid de carbon	0,031	0,047
Argon	0,934	
Gaze rare { Neon	$18 \cdot 10^{-4}$	
{ Helium	$5 \cdot 10^{-4}$	
{ Kripton	$1 \cdot 10^{-4}$	
{ Xenon	$1 \cdot 10^{-5}$	

După ce pentoxidul de fosfor rezultat prin arderea fosforului se dizolvă în apa din cristalizor (formind acidul fosforic), se poate constata că nivelul apei s-a ridicat cu $\frac{1}{5}$ din volumul ocupat înainte de aerul din clopot. Introducând o luminare aprinsă sub clopot, lumina se stinge, dovedind prin aceasta prezența numai a azotului.

Componente ale aerului sint și gazele rare. În aer se mai găsesc de asemenea cantități mici de bioxid de carbon și vaporii de apă, în proporții diferite, după localitate. Astfel, aerul din vecinătatea unei ape este mai bogat în vaporii de apă, după cum cel de lângă centrele industriale este mai bogat în bioxid de carbon. În tabela 35 este indicată compoziția aerului uscat, la o înălțime nu prea mare de la pământ (compoziția aerului variază cu înălțimea).

Aerul mai poate conține și cantități variabile de praf, urme de bioxid de sulf și de hidrogen sulfurat, cum și bacterii.

Aerul este fără miros, fără gust și fără culoare. Privit în strat gros, el pare albastru.

Densitatea aerului a fost luată ca unitate pentru densitățile gazelor. Un litru de aer uscat, la 0°C , cântărește 1,293 g.

Presiunea pe care o exercită aerul asupra pământului — presiunea atmosferică — echilibrează o coloană de mercur cu înălțimea de 760 mm.

Aerul este rău conducător de căldură și de electricitate, mai ales cînd este uscat. El poate fi lichefiat, prin răcire la o temperatură foarte joasă. Aceasta se realizează pe baza principiului fizic că atunci cînd un gaz trece de la o presiune mare la o presiune mică, deci cînd se destinde, el se răcește (slăbirea forțelor de atracție intermoleculară necesită energie). Deoarece dintr-o singură dată nu se ajunge la temperatura destul de scăzută pentru lichefiere, operația se repetă de mai multe ori (fig. 145).

Aerul lichid este incolor și transparent; el are densitatea apropiată de a apei. Nefiind o substanță unitară, nu are un punct de fierbere fix. (Separarea oxigenului și azotului din aerul lichid se bazează tocmai pe diferența între punctele lor de fierbere.)

Din cauza temperaturii de fierbere foarte joase a componentelor, aerul lichid lăsat descoperit se evaporă violent. Substanțele ținute în aer lichid își schimbă brusc proprietățile. Astfel, frunzele sau florile plantelor, cufundate în aer lichid, devin casante ca și sticla, mercurul se solidifică imediat, plumbul capătă la lovire un sunet clar și metalic, obiectele de cauciuc devin atât de fragile încît lovite ușor se sparg în țandări etc. Transformările pe care le suferă corpurile cufundate în aerul lichid sînt trecătoare; îndată ce corpurile se încălzesc, ele își redobîndesc proprietățile lor anterioare.

Proprietățile chimice ale aerului sînt cele ale gazelor din care este format. Rolul principal îl are oxigenul, care își păstrează în amestec toate proprietățile lui, moderate în măsura diluării sale cu azot. Rolul secundar îl deține azotul, care este necesar vegetației. În al treilea rînd vine bioxidul de carbon, care are și el un rol în nutriția plantelor. Vaporii de apă păstrează condițiile de umiditate pentru viața animalelor și vegetalelor. Microorganismele care se găsesc în aer determină descompunerea materiilor organice, transformîndu-le în bioxid de carbon, apă și amoniac (proces numit *fermentație*) etc.

Aerul servește la respirația animalelor și plantelor, datorită oxigenului și bioxidului de carbon pe care le conține. Unele plante și bacterii folosesc chiar și azotul din aer. Aerul are însă și însemnate întrebuințări industriale: el este materia primă a multor ramuri din industria chimică. Astfel, el se folosește în mod curent pentru prepararea oxigenului și a azotului, cum și a gazelor rare, la prepararea unor oxizi ca: miniul (oxid de plumb), albul de zinc (oxid de zinc) etc., la prăjirea unor minereuri cu sulf ca, de exemplu, pirita din care se obțin cantități mari de bioxid de sulf, materie primă pentru prepararea acidului sulfuric. În siderurgie

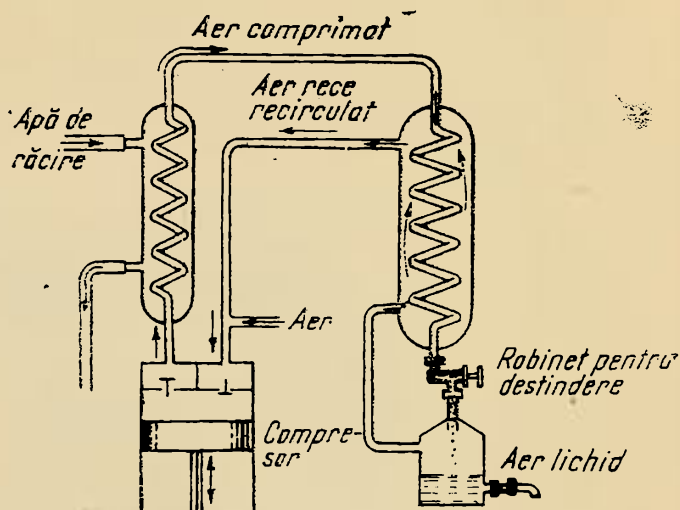


Fig. 145. Schema lichefierii aerului (după Linde).

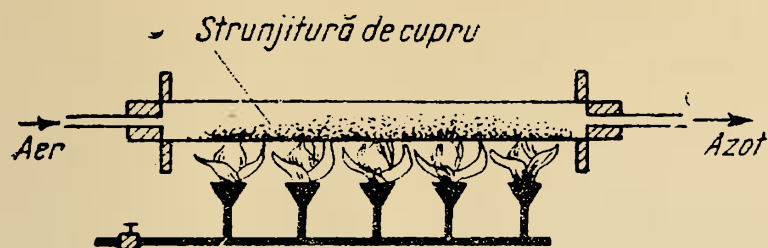


Fig. 146. Obținerea azotului din aer, în laborator.

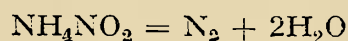
și în metalurgia cuprului se folosește de asemenea cantități importante de aer. Întreținând arderea, datorită oxigenului pe care îl conține, aerul constituie un factor important la iluminat și încălzit.

Azotul se întâlnește în natură și sub formă de combinații, ca de exemplu azotatul de potasiu, KNO_3 , cunoscut curent sub numele de *silitră*, și azotatul de sodiu, NaNO_3 , numit și *salpetru* (de Chili), formați prin descompunerea substanțelor de origine animală și vegetală.

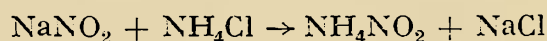
Deoarece face parte din compoziția proteinelor, azotul este un component indispensabil organismelor.

Deoarece face parte din compoziția proteinelor, azotul este un component indispensabil organismelor.

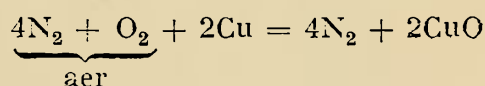
Preparare. Azotul pur se obține din aer sau din substanțe care îl conțin și care se pot descompune ușor, de exemplu azotitul de amoniu :



În laborator, în loc de azotit de amoniu se folosește un amestec de soluții de azotit de sodiu și clorură de amoniu, din a căror reacție rezultă parțial azotit de amoniu :



Un alt procedeu de laborator pentru obținerea azotului din aer constă în trecerea unui curent de aer printr-un tub de sticlă umplut cu strunjitură de cupru și încălzit la roșu (fig. 146). Cuprul se combină cu oxigenul din aer, transformându-se în oxid de cupru, conform reacției :



Azotul pus în libertate poate fi captat într-un vas.

Industrial, azotul se obține o dată cu oxigenul prin lichefierea și distilarea fracționată a aerului lichid. În acest scop se folosește o coloană specială. Aerul uscat, comprimat și răcit la -170°C , este supus unei detente de la 50 at la 5 at. La baza coloanei se adună aer lichefiat bogat în oxigen, care este constituentul mai puțin volatil; azotul, sub formă gazoasă, se ridică în coloană, străbate două refrigerante și, sub formă lichidă, se colectează în rezervorul central de la baza coloanei la -183°C , sub 5 at (fig. 147). De aici este recirculat spre vârful coloanei unde se produce din nou o detentă, de la 5 at la 1 at; fracțiunea gazoasă,

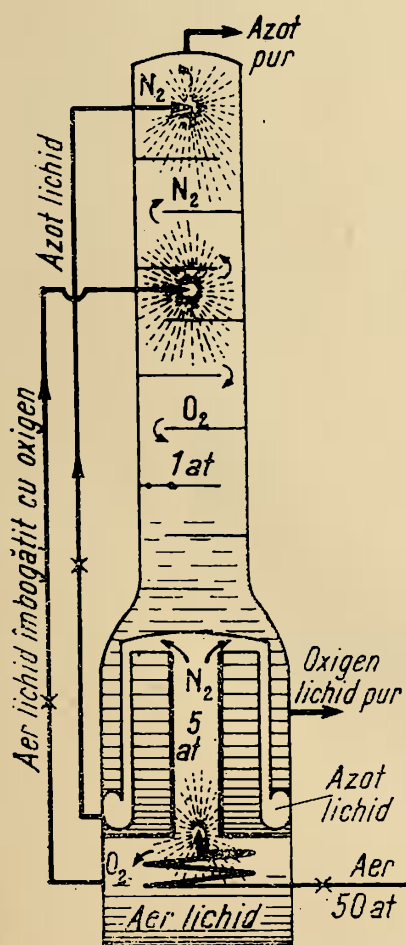


Fig. 147. Coloană de lichefiere și distilare fracționată a aerului.

formată din azot practic pur, părăsește coloana printr-o conductă din vîrf. Lichidul rămas curge prin talere, se îmbogățește din ce în ce în oxigen și se adună sub formă de oxigen lichid, aproape pur, în alt refrigerent, de unde poate fi evacuat prin detentă, sub formă gazoasă.

Azotul rămas după îndepărtarea oxigenului mai conține și gazele inerte existente în atmosferă.

Azotul se păstrează și se transportă comprimat la 150 at în tuburi de oțel.

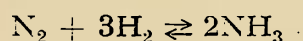
Proprietăți fizice. Azotul este un gaz incolor, fără miros, mai ușor decît aerul. În apă se dizolvă mai puțin decît oxigenul (la 0°C, 1 l apă dizolvă 23,2 ml azot). Azotul nu întreține arderea și deci nici viața; din această cauză poartă numele de azot (de la cuvîntul grecesc *azotos* = fără viață). Vechea lui denumire este însă *nitrum*, adică generator de nitru (silitră); de aceea i se mai spune și *nitrogen*, iar simbolul lui a rămas N.

Structura moleculei de azot. Molecula azotului este biatomică, atomii de azot fiind legați între ei prin trei perechi de electroni, :N:::N: Distanța între nuclee este 1,09 Å (v. fig. 63). Disocierea moleculei, chiar la temperaturi înalte, se face foarte greu: energia de disociere a moleculei de azot în atomi este de 225,2 kcal/mol (pe cînd, de exemplu, a oxigenului este 117,2 kcal/mol; a hidrogenului, 102,72 kcal/mol și a clorului este 57,08 kcal/mol).

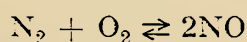
Dacă se trece azotul sub presiune redusă printr-un arc electric la o tensiune mare, se formează azot activ. Se pare că acesta este alcătuit din atomi de azot și molecule activate. Recombinarea atomilor în molecule este însoțită de o luminiscentă galbenă.

Proprietăți chimice. Din cauza stabilității moleculei (datorită celor trei legături covalent ale sale) azotul are o reactivitate foarte mică. Reactivitatea lui poate fi mărită prin ridicarea temperaturii.

Cu hidrogenul se combină direct în condiții anumite pentru a forma amoniac (de exemplu la 500°C, sub presiune și în prezență de catalizatori):



La temperaturi înalte echilibru este deplasat spre stînga. Azotul se combină și cu oxigenul, formînd monoxid de azot:



Această reacție are loc la temperatura arcului electric; cu scăderea temperaturii, echilibrul se deplasează spre stînga.

Prin combinarea azotului cu unele metale rezultă *nitruri*. Nitrura de litiu, Li_3N , se formează la temperatură obișnuită; nitrurile metalelor alcalino-pămîntoase se formează la 300 — 400°C; nitrura de magneziu, Mg_3N_2 , la 600°C etc.

Întrebuințări. Azotul are unele întrebuințări industriale. Trebuie amintită folosirea lui la prepararea amoniacului, cum și la prepararea acidului azotic.

Peste 80 % din producția mondială de azot este destinată agriculturii pentru prepararea unor îngrășăminte, ca de exemplu cianamida de calciu, CaCN_2 .

Datorită însușirii lui de a fi o substanță aproape inertă, azotul se folosește la umplerea becurilor electrice (aerul este înlocuit cu atmosferă de azot, pentru a împiedica oxidarea și deci arderea filamentului), ca mediu pentru efectuarea unor reacții, la transvazarea unor lichide inflamabile, ca benzina, eterul (acestea sînt împinse cu azot comprimat, deoarece azotul nu formează amestec exploziv cu vaporii lichidelor inflamabile, așa cum se formează cu aerul) etc.

COMBINAȚIILE AZOTULUI

Atomul de azot avînd pe stratul electronic exterior cinci electroni, în combinațiile cu hidrogenul și cu metalele el își completează octetul electronic, adică este trivalent ; în combinațiile cu oxigenul participă complet sau parțial cu electronii stratului exterior, — electronii de valență (fiind tricoordinat sau tetracoordinat). Diferitele numere de oxidare pe care le poate manifesta azotul în combinațiile sale sînt următoarele :

Număr de oxidare	+5	+4	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
Exemple de combinații	N_2O_5 HNO_3	NO_2	N_2O_3 HNO_2	NO	N_2O	N_2	NH_2OH	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	NH_3

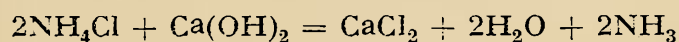
COMBINAȚIILE AZOTULUI CU HIDROGENUL

Azotul formează mai multe combinații cu hidrogenul : *amoniacul*, NH_3 , *acidul azothidric*, HN_3 , (ale cărui săruri se numesc *azide*) și *hidrazina*, N_2H_4 . Dintre acestea, cea mai importantă combinație este amoniacul.

AMONIACUL, NH_3

Amoniacle se formează prin descompunerea multor substanțe organice care conțin azot ; de aceea se găsește și în natură sub formă de săruri de amoniu, însă în cantități foarte mici.

Preparare. În *laborator*, amoniacle se prepară de obicei din săruri de amoniu, prin tratare cu baze tari, de exemplu prin reacția între clorura de amoniu și hidroxidul de calciu :



Prepararea se poate face fie în eprubetă, fie într-un balon de sticlă, atunci cînd se urmărește obținerea unor cantități mai mari de amoniac în stare gazoasă (fig. 148).

Pentru colectarea amoniacului se folosește un vas uscat ținut cu gura în jos, amoniacul fiind mai ușor decît aerul. Cum amoniacul se folosește însă de obicei sub formă de soluție, gazul preparat este trecut prin mai multe vase cu apă distilată, în care se dizolvă și formează soluția de amoniac.

În *industrie*, amoniacul se obține în general prin sinteză sau din apele amoniacale de la cocserii.

Reacția de formare a amoniacului prin *sinteză* este reversibilă :



Cum ea are loc cu degajare de căldură și reducere de volum (din 1 vol. N_2 și 3 vol. H_2 rezultă 2 vol. NH_3), conform principiului lui Le Chatelier, temperaturile joase și presiunile înalte deplasează echilibrul spre formarea amoniacului. Totuși, temperaturile joase reduc viteza de reacție a formării amoniacului. Pentru ca viteza de reacție să fie potrivită, se folosesc catalizatori formați din oxid de fier cu adaosuri de substanțe active, pe suport poros.

În industrie, azotul necesar fabricării amoniacului se obține din aer prin îndepărtarea oxigenului (aceasta se poate realiza prin combinarea oxigenului cu hidrogenul prin ardere, sau prin distilarea fracționată a aerului lichid).

Hidrogenul se obține fie pe cale electrolitică (electroliza apei sau a unei soluții apoase de clorură de sodiu), fie prin oxidare cu oxigen sau cu vapori de apă a unor combustibili (cărbuni, fracțiuni petroliere, gaze de rafinare și mai ales gaze naturale).

În țara noastră, întreaga producție de amoniac de sinteză se bazează pe gazul metan ca materie primă. De altfel, prima instalație de amoniac de sinteză din Europa a fost construită în România, la Tirnăveni, în anul 1936 (și a funcționat pînă în anul 1954).

Fabricarea amoniacului de sinteză cuprinde ca faze principale : producerea gazului de sinteză și sinteza propriu-zisă a amoniacului.

Procedeul cel mai economic de utilizare a gazului metan la obținerea gazului de sinteză folosit apoi la fabricarea amoniacului este *conversia catalitică cu abur*, la presiune pînă la 30 at, urmată de ardere finală și conversia oxidului de carbon. În anumite cazuri prezintă interes și procedeul de conversie a metanului cu oxigen, adică *oxidarea parțială* (fig. 149).

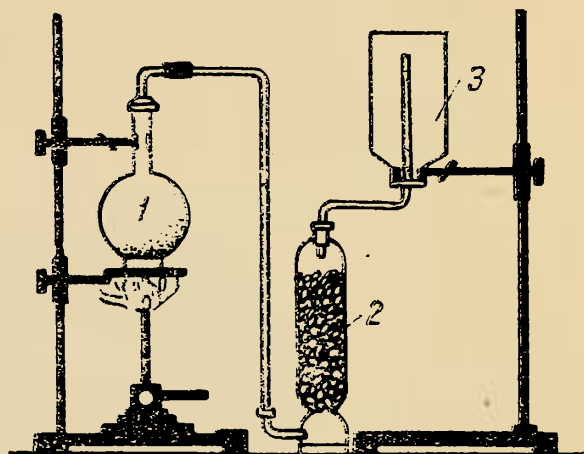


Fig. 148. Prepararea amoniacului în laborator :

1 — balon cu NH_4Cl și $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 2 — vas de uscare cu calce sodată; 3 — vas pentru colectarea amoniacului gazos.

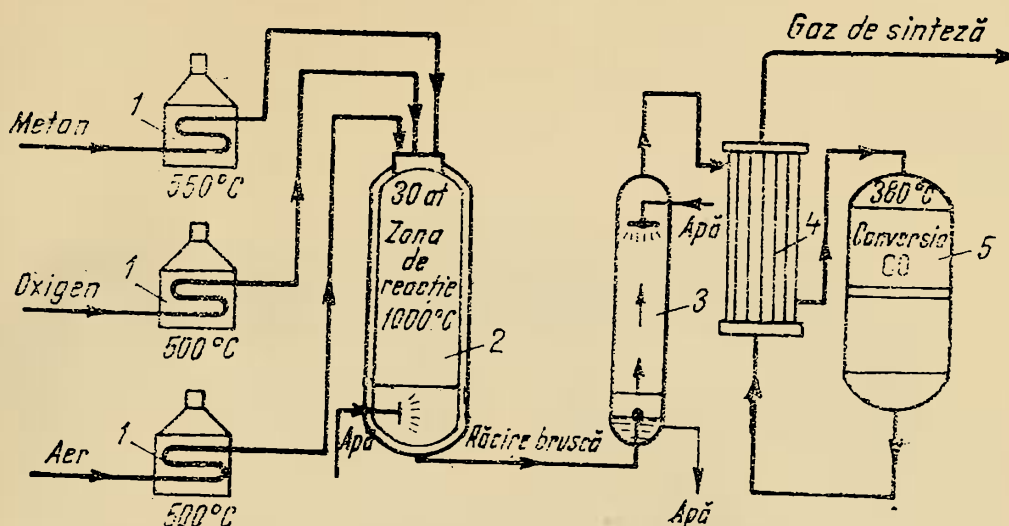


Fig. 149. Schema de principiu a procesului de conversie catalitică cu oxigen a gazului metan:
1 - preîncălzitoare; 2 - reactor; 3 - scrubber; 4 - schimbător de căldură; 5 - turn de conversie.

Gazul de sinteză cu conținut de $3\text{H}_2 : 1\text{N}_2$, înainte de a intra în circuitul preparării amoniacului trebuie purificat de resturile de CO_2 , CO și O_2

și apoi comprimat în coloana de sinteză. Toate procedeele actuale folosesc coloane de sinteză cu catalizatori de fier, unde se produce combinarea hidrogenului cu azotul, temperatura fiind de $400 - 650^\circ\text{C}$. În fig. 150 se arată schema tehnologică de principiu pentru sinteza amoniacului, așa cum există la unele fabrici de la noi din țară. Amestecul de azot-hidrogen, care nu a reacționat la prima trecere prin coloana de sinteză, este recirculat și introdus din nou, o dată cu o nouă cantitate de gaz de sinteză. Presiunile de sinteză uzuale sînt $300 - 325 \text{ at}$; în ultimul timp se manifestă însă o tendință spre presiuni mai mari, de 450 at și chiar 600 at . (Avantajul prin-

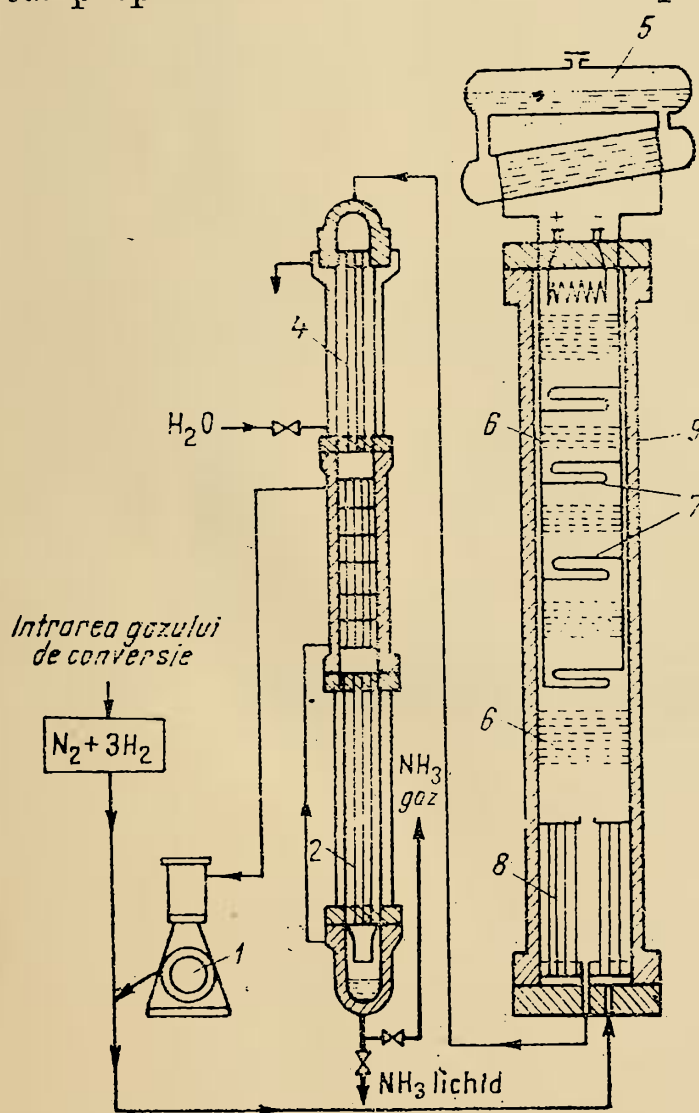


Fig. 150. Schema tehnologică pentru sinteza amoniacului (după procedeul Fauser-Montecatini):

1 - pompă de circulație; 2 - răcitor cu amoniac; 3, 8 - schimbătoare de căldură; 4 - răcitor cu apă; 5 - cazan cu abur; 6 - coloană cu catalizator; 7 - serpentine de răcire; 9 - coloană de sinteză.

cipal al presiunilor înalte este obținerea de amoniac lichefiat fără a mai fi necesare instalații speciale de lichefiere.) Există însă și procedee care folosesc pentru sinteza amoniacului presiuni pînă la 1 000 at.

La noi în țară sinteza amoniacului se realizează la presiune de circa 325 at (Combinatele chimice Făgăraș, Victoria, Piatra Neamț, Tg. Mureș și Craiova) sau la 450 at (Tr. Măgurele).

O altă metodă pentru obținerea amoniacului este extragerea lui din apele amoniacale rămase de la fabricarea gazului de iluminat și a cocsului (prin distilarea huilei). El provine din azotul existent în cărbunile de pămînt (1 — 2%), din care, în timpul cocsificării, este pus în libertate fie ca azot, fie ca amoniac. Prin spălarea gazelor de cocserie cu apă, amoniacul trece în soluție formînd apele amoniacale. Ele conțin gudroane, hidrogen sulfurat, amoniac (sub formă de diferite săruri de amoniu: carbonat, sulfat, clorură etc.). Prin încălzirea acestor ape se degajă amoniacul rezultat prin hidroliza sărurilor de amoniu (fig. 151); restul de amoniac se separă prin tratarea apelor amoniacale cu lapte de var.

Amoniacul lichefiat sub presiune se transportă în cisterne-vagoane sau în butelii de oțel; soluția se păstrează în damigene de sticlă sau în rezervoare de oțel.

Proprietăți fizice. Amoniacul este un gaz fără culoare, cu gust arzător și cu miros caracteristic. Este de aproape două ori mai ușor decît aerul. (Are densitatea 0,596.) La temperatura obișnuită (20°C), supus unei presiuni de numai 8,5 at, se lichefiază și trece într-un lichid incolor, cu punct de fierbere — 33,4°C. Trecerea amoniacului lichid în stare de vapori necesită multă căldură (căldura latentă de vaporizare este de 327 cal/g); de aceea, vaporizarea amoniacului este însoțită de o puternică scădere de temperatură, proprietate importantă pentru întrebuințarea amoniacului în industria frigului.

Căldura mare de vaporizare a amoniacului se datorește faptului că amoniacul în stare lichidă, ca și apa, se găsește în formă asociată $(\text{NH}_3)_n$, pe cînd în stare de vapori este monomolecular. Trecerea amoniacului din forma de molecule asociate în forma monomoleculară, în timpul vaporizării, necesită un consum mare de căldură.

Amoniacul lichid se aseamănă în comportare cu apa; este un bun dizolvant pentru multe săruri (acestea disociază în amoniac lichid).

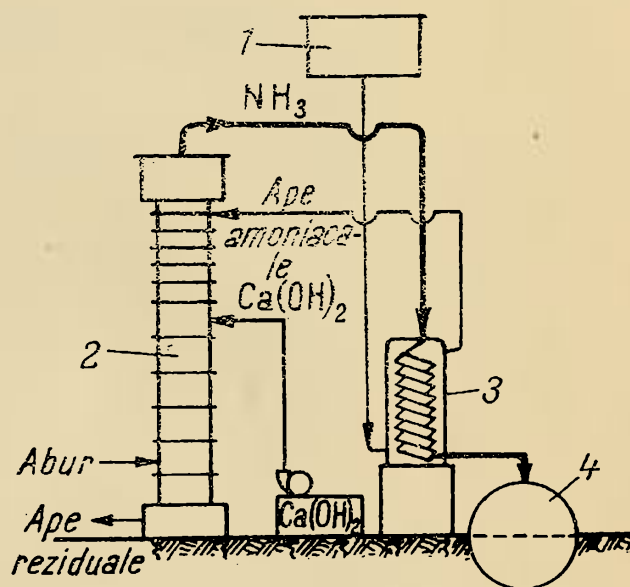


Fig. 151. Obținerea amoniacului din ape amoniacale :

1 — rezervor de ape amoniacale de la distilarea cărbunilor; 2 — coloană de distilare; 3 — răcitor; 4 — rezervor de amoniac.

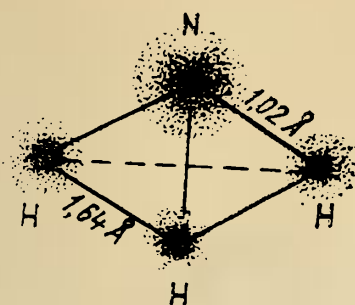


Fig. 152. Structura moleculei de amoniac.

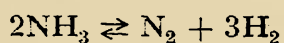
Amoniacul este foarte solubil în apă; soluția obținută are caracter bazic. Astfel, dacă un balon umplut cu amoniac (v. fig. 130) și închis cu un dop străbătut de un tub de sticlă efilat, se răstoarnă, astfel încât capătul efilat al tubului de sticlă să intre în apa dintr-un cristalizator (în prealabil colorată în roșu cu câteva picături de soluție de turnesol slab acidulată), apa din cristalizator țîșnește în balon, dovedind solubilitatea mare a amoniacului; în același timp își schimbă culoarea din roșu în albastru, dovedind caracterul bazic al soluției de amoniac.

Pe măsură ce temperatura crește, solubilitatea amoniacului scade. Astfel, pe cînd la 0°C, un volum de apă poate dizolva 1 176 vol. amoniac, la 20°C, dizolvă 702 vol., iar la 70°C, soluția pierde tot amoniacul.

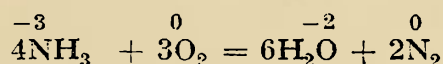
Cu cît soluția este mai concentrată în amoniac, cu atît densitatea ei este mai mică. Soluția ce conține 25% NH_3 (soluția saturată) are densitatea 0,910.

Structura moleculei de amoniac. Molecula de amoniac are formă de piramidă, nucleeele celor trei atomi de hidrogen găsindu-se în vîrfurile unui triunghi echilateral, iar nucleul atomului de azot deasupra centrului planului format de aceste nucleee (fig. 152). Momentul electric μ este 1,46 D.

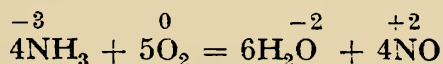
Proprietăți chimice. Amoniacul este un compus stabil la temperatură obișnuită. Sub acțiunea scînteilor electrice sau în contact cu catalizatori, la încălzire, se descompune parțial în componente :



Amoniacul nu arde în aer, dar arde în oxigen; rezultă apă și azot :

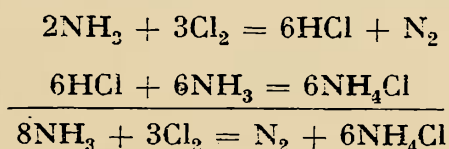


În prezență de catalizatori (platină) și prin încălzire (300 — 500°C), oxidarea amoniacului duce la formare de oxizi de azot :

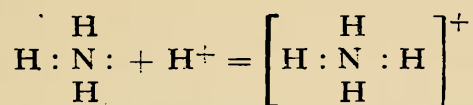


reacție importantă pentru prepararea acidului azotic. Prin urmare, azotul, de la numărul de oxidare -3, prin cedare de trei (respectiv cinci) electroni, se oxidează la numărul de oxidare 0 (respectiv +2), în timp ce oxigenul, de la numărul de oxidare 0 este redus la numărul de oxidare -2.

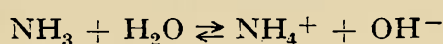
Oxidanți puternici, cum sînt apa oxigenată, halogenii, oxidează amoniacul în soluție apoasă. De exemplu :



Întrucît în molecula de amoniac, atomul de azot dispune de o pereche de electroni neparticipanți, el poate adăuga un ion de hidrogen formînd *ionul de amoniu*, NH_4^+



Această proprietate explică formarea hidroxidului de amoniu la dizolvarea amoniacului în apă :



Existența unei reacții chimice între amoniac și apă este dovedită de degajarea de căldură care însoțește dizolvarea amoniacului în apă (8,4 kcal/mol NH_3). Deoarece apa disociază foarte puțin, în soluție există un număr mic de ioni de hidrogen și deci echilibrul este puternic deplasat spre stînga. Numărul mic de ioni NH_4^+ și OH^- din soluție explică astfel caracterul bazic, dar slab, al soluției de amoniac în apă.

Inițial s-a considerat că în soluție au loc simultan două reacții în echilibru : formarea hidroxidului de amoniu și disociația acestuia în ioni :



Combinățiile de amoniu sînt foarte asemănătoare cu combinațiile metalelor alcaline, cationul de amoniu NH_4^+ avînd în combinațiile lui același rol ca și cationul unui metal alcalin (de exemplu sărurile de amoniu sînt izomorfe cu sărurile de potasiu). Faptul că soluția apoasă de amoniac are un caracter slab bazic ($K = 1,75 \cdot 10^{-2}$), pe cînd soluțiile de hidroxizi alcalini sînt baze tari, a sugerat ideea că prin dizolvarea amoniacului în apă se formează un *hidrat de amoniac* și nu hidroxidul de amoniu :

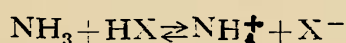


În sprijinul acestei teorii vine faptul că din soluții apoase de amoniac, la temperaturi joase, a fost separat hidratul $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. De altfel, hidroxidul de amoniu, NH_4OH , datorită structurii moleculei lui nu poate exista în formă nedisociată. (Azotul poate fi maximum tetravalent și nu pentavalent, cum ar corespunde formulei NH_4OH .)

Hidratul de amoniac disociază în mică măsură conform reacției (2) și deci este o bază slabă.

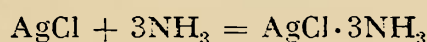
Hidroxidul de amoniu, prin faptul că există practic total disociat, trebuie considerat o bază tare ; ionii lui se găsesc însă în concentrație redusă în soluție, din cauza deplasării spre stînga a echilibrului reacției (2).

Combinății de amoniu se formează nu numai cu apa, ci și cu substanțele care cedează protoni, cum sînt acizii. Dacă acidul se notează cu HX , reacția se poate scrie în forma generală :

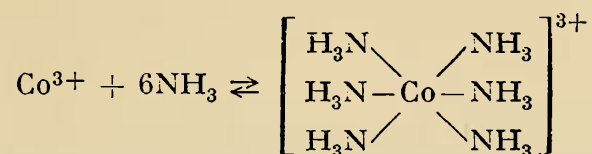


Reacțiile de formare a sărurilor de amoniu sînt puternic exoterme și reversibile.

Amoniacul manifestă tendința de a se coordina cu un mare număr de molecule saturate. În modul acesta pot rezulta *amoniacații*, în care amoniacul este alipit la o sare (ca și apa în hidrați), ca de exemplu :



sau *amminele*, în care amoniacul este parte integrantă a constituției unei combinații complexe, ca de exemplu :



Datorită perechii de electroni neparticipanți la atomul de azot, acesta are rol de donator de electroni.

Soluția de amoniac reacționează cu cuprul în prezența oxigenului din aer și formează *licoarea lui Schweitzer*, un bun dizolvant al celulozei.

Deși amoniacul nu are proprietăți acide, atomii de hidrogen din molecula lui pot fi înlocuiți cu metale și rezultă : *amide*, *imide* și *nitruri*, după cum sînt înlocuiți unul, doi sau toți trei atomii de hidrogen. De exemplu, prin trecerea unui curent de amoniac peste sodiu metalic rezultă amida de sodiu :



Nitrurile se obțin de obicei direct din elemente, la temperatură înaltă.

Întrebuințări. Amoniacul este întrebuințat în industrie în stare gazoasă, cum și în stare de soluție, numită tot amoniac. El este o importantă materie primă pentru fabricarea altor produse chimice. Astfel, folosește la fabricarea acidului azotic, la fabricarea carbonatului de sodiu după procedeul cu amoniac, la fabricarea unor îngrășăminte, de exemplu a sărurilor de amoniu sau a ureei, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, care, pe lângă că este un îngrășămint de valoare, constituie materia primă pentru fabricarea unor materiale plastice și fibre sintetice.

Amoniacul lichefiat poate fi folosit și direct ca îngrășămint agricol.

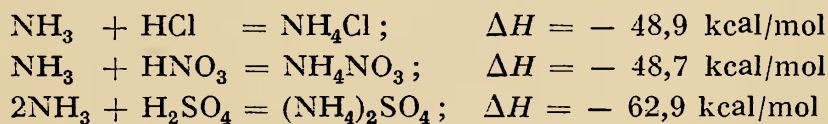
Amoniacul se mai întrebuințează la fabricarea mătăsii artificiale „cupra”, la fabricarea unor medicamente, ca de exemplu hexametilentetramina, în medicină (contra înțepăturilor de insecte) și ca reactiv în laborator.

Datorită scăderii temperaturii produse în urma vaporizării, amoniacul lichefiat este întrebuințat la fabricarea gheții artificiale.

Fiind un dizolvant, soluția de amoniac se întrebuințează la îndepărtarea petelor de grăsime de pe stofe. Uneori folosește în vopsitoriile textile pentru a dizolva unii coloranți și a îmbroscăta nuanțe distruse de acizi (prin neutralizare).

SĂRURILE DE AMONIU

După cum s-a arătat, amoniacul, fie sub formă de gaz, fie sub formă de soluție, are proprietatea caracteristică de a se combina cu acizii. De exemplu :

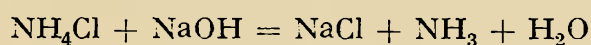


Se observă că aceste combinații, din punct de vedere al compoziției, se aseamănă cu combinațiile similare ale metalelor alcaline : $M^I\text{Cl}$, $M^I\text{NO}_3$, $M_2^I\text{SO}_4$ (unde M^I = metal alcalin). Ele sînt săruri, radicalul monovalent de amoniu îndeplinind rolul elementului electropozitiv (al metalului). De aceea, combinațiile ale căror molecule sînt formate din radicalul NH_4 și un radical acid se numesc *săruri de amoniu*. În stare solidă au rețele ionice, iar în soluție, radicalul NH_4 apare ca ion liber NH_4^+ .

În general, sărurile de amoniu prezintă o mare asemănare și din punctul de vedere al proprietăților cu sărurile metalelor alcaline. (De exemplu sînt electroliți tari.) Se deosebesc însă de acestea prin volatilitatea lor la încălzire.

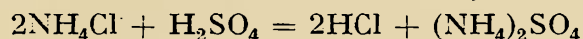
Sărurile de amoniu disociază termic în amoniac și acidul de la care au provenit. (De aceea, sărurile de amoniu au miros de amoniac.) Astfel, dacă în mijlocul unui tub de sticlă înclinat, lung de 20—25 cm și cu diametrul de 1,5—2 cm, se face un dop de clorură de amoniu, de 3—4 cm, la încălzire în direcția dopului de clorură de amoniu, amoniacul rezultat din descompunere se îndreaptă spre partea ridicată a tubului, iar acidul clorhidric, în partea opusă. (Identificarea acestor gaze se face cu hîrtie de turnesol, ținută la capetele tubului.)

Sărurile de amoniu reacționează cu hidroxizi alcalini; din reacție rezultă amoniac :

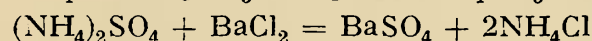
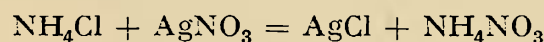


care poate fi recunoscut după mirosul caracteristic sau cu o hîrtie roșie de turnesol umedă. Reacția folosește la identificarea sărurilor de amoniu.

Ca oricare sare, sărurile de amoniu reacționează cu acizii :



De asemenea reacționează și cu alte săruri :



Clorura de amoniu, NH_4Cl , numită și *țipirig*, se găsește în natură în regiunile vulcanice, sub formă de cristale octaedrice, asemănătoare clorurii de potasiu.

În industrie, se obține prin introducerea unui curent de amoniac gazos într-o soluție de acid clorhidric (rezultă clorură de amoniu cristalizată) sau, mai simplu, introducînd într-o cameră de reacție un curent de amoniac gazos și un curent de acid clorhidric gazos (se obține clorură de amoniu amorfă, în formă de fulgi albi).

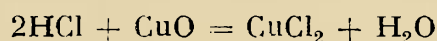
Clorura de amoniu se mai poate obține tratînd apele amoniacale cu acid clorhidric; de asemenea rezultă ca produs secundar în procedeul de fabricare a carbonatului de sodiu.

Clorura de amoniu este higroscopică și solubilă în apă (la 100°C se dizolvă 77,3 g NH_4Cl în 100 ml apă); soluția de clorură de amoniu are caracter acid, din cauza hidrolizei.

Clorura de amoniu sublimează ușor. De aceea, dacă într-un balonaș de sticlă se încălzește o cantitate mică de clorură de amoniu, balonașul

se umple cu un fum alb. (Vaporii de clorură de amoniu sînt scindați parțial în acid clorhidric și amoniac.) La răcire, la partea superioară a vasului se depun cristale mici și incolore de clorură de amoniu sublimată.

Clorura de amoniu reacționează cu oxizii unor metale. De exemplu, dacă pe o tablă de cupru oxidată se încălzește o cantitate mică de clorură de amoniu, pe măsura încălzirii, suprafața tablei își recapătă luciul metalic. Explicația este că acidul clorhidric rezultat prin disocierea termică a clorurii de amoniu reacționează cu oxidul de cupru, formînd clorura de cupru :



care se volatilizează și astfel suprafața metalului rămîne curată. De aceea, clorura de amoniu este întrebuințată la spoitul vaselor de aramă și la lipitul vaselor de metal ; pentru ca suprafața ciocanului de lipit să fie curată și astfel aliajul de lipit să adere la suprafața lui, se freacă ciocanul cu clorură de amoniu, în scopul formării unui strat de clorură a metalului, care la cald se descompune.

Clorura de amoniu se întrebuințează în cantități mari în amestec cu săruri de potasiu, pentru îngrășăminte ; de asemenea este folosită în pilele electrice, mai ales în cele uscate, la prepararea lumînărilor fumigene (împreună cu cloratul de potasiu) etc. ; în industria textilă se folosește ca mordant la imprimarea și colorarea țesăturilor etc.

Azotatul de amoniu, NH_4NO_3 , se obține în industrie prin introducerea amoniacului gazos în acid azotic. Se prezintă sub formă de cristale rombighe, delicvescente, cu gust amarui ; la 210°C se descompune în apă și protoxid de azot, N_2O :



Prin amorsare cu capsă, descompunerea devine explozivă. Din această cauză, azotatul de amoniu are întrebuințări ca exploziv fără fum. Astfel, în amestec cu aluminiu și carbon formează explozivul cunoscut sub numele de *amonal*.

Azotatul de amoniu poate forma amestecuri răcitoare. De exemplu, un amestec de 100 părți zăpadă și 45 părți azotat de amoniu scade temperatura la -16°C .

Mari cantități de azotat de amoniu se fabrică astăzi pentru îngrășăminte agricole, însă totdeauna în amestec cu carbonat de calciu (nitrocalcar), cu sulfat de amoniu (sulfonitrat de amoniu) etc. Se mai întrebuințează la prepararea gazului ilariant (protoxidului de azot), ca insecticid, în medicină etc.

Carbonatul de amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, se obține prin introducerea unui curent de bioxid de carbon într-o soluție de amoniac.

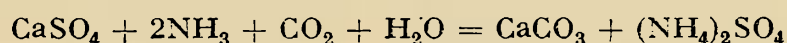
Cu timpul, la aer, carbonatul de amoniu pierde amoniac și trece în carbonat acid, iar peste 60°C se descompune :



Avînd în vedere că în urma descompunerii lui rezultă amoniac, bioxid de carbon și vapori de apă, carbonatul de amoniu este folosit în prac-

tica alimentară ca „praf de copt“ (lasă poros mediul din care pleacă). Se mai întrebuințează la spălarea lînii, ca mordant în textile, pentru fabricarea mingilor de cauciuc (dezvoltînd gaze prin încălzire, umflă mingea după confecționarea ei) etc.

Sulfatul de amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, este o pulbere albă, cristalină, solubilă în apă. Se prepară industrial prin tratarea acidului sulfuric cu amoniac gazos. De asemenea se mai obține prin introducerea de amoniac și bioxid de carbon într-o suspensie de ghips (adică prin tratarea carbonatului de amoniu cu sulfat de calciu) :



Sulfatul de amoniu este foarte solubil în apă. El se întrebuințează în special pentru prepararea îngrășămintelor, la impregnarea țesăturilor textile și a lemnului (pentru a deveni ignifug), la fabricarea drojdiei de bere și a băuturilor fermentate, apoi la fabricarea bateriilor electrice, la galvanizare și la prepararea unor săruri de amoniu etc.

ALTE COMBINAȚII ALE AZOTULUI CU HIDROGENUL

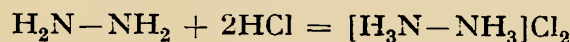
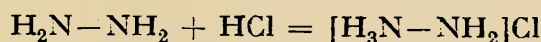
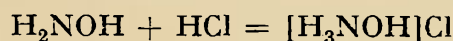
Acidul azothidric, HN_3 , este un lichid incolor cu miros puternic; vaporii, în contact cu un corp cald, explodează violent :



Sărurile acidului azothidric, *azidele*, se aseamănă în privința solubilității cu halogenurile; ele sînt solubile, cu excepția azidelor de Ag, Pb(II) și Hg(I). Dintre azide, importantă este azida de sodiu, NaN_3 , care folosește la obținerea acidului azothidric și a altor azide. Azidele greu solubile explodează cu ușurință la lovire. Din această cauză, azida de plumb folosește ca amorsă.

Dacă din molecula amoniacului se consideră îndepărtat un atom de hidrogen, atunci rămîne grupa NH_2 , numită *amino*, care se întâlnește într-un număr de combinații anorganice și organice. Astfel, dacă această grupă este legată de altă grupă NH_2 rezultă *hidrazina*, $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$; dacă este legată de o grupă OH , rezultă *hidroxilamina*, NH_2OH . *Clor-amina*, după cum arată și numele, conține grupa NH_2 legată de un atom de clor, NH_2Cl . *Amidele metalice* conțin grupa NH_2 legată de un atom de metal; ele au formula generală M^INH_2 , de exemplu NaNH_2 (*amida de sodiu*).

Ca și amoniacul, hidroxilamina și hidrazina au proprietatea să aditioneze unul sau chiar doi protoni, formînd săruri :



Cînd grupa NH_2 este legată de un radical organic rezultă clasa *amino-derivaților organici*, iar cînd înlocuiește grupa OH dintr-un acid organic se obțin *amide*, $\text{R}-\text{CONH}_2$.

COMBINAȚIILE AZOTULUI CU OXIGENUL

OXIZII AZOTULUI

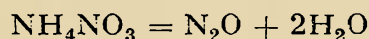
Azotul formează cu oxigenul următorii oxizi :

- N_2O — protoxidul de azot ;
 NO — monoxidul de azot ;
 N_2O_3 — trioxidul de azot ;
 NO_2 — bioxidul de azot (N_2O_4 — tetroxidul de azot) ;
 N_2O_5 — pentoxidul de azot ¹⁾,

Dintre aceștia, trioxidul și pentoxidul sînt anhidride : anhidrida azotoasă și anhidrida azotică. Bioxidul de azot formînd cu apa acidul azotos, HNO_2 , și acidul azotic, HNO_3 , este considerat o anhidridă mixtă. Protoxidul de azot este formal anhidrida acidului hipoazotos, $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, însă este prea puțin solubil ca să reacționeze cu apă și să formeze acest acid. (Se obține însă prin încălzirea soluției apoase a acestui acid.) Monoxidul de azot este un oxid indiferent.

Deși sînt dovezi și pentru existența oxizilor NO_3 și N_2O_6 , ei nu au fost încă izolați pînă în prezent.

Protoxidul de azot, N_2O , se obține prin descompunerea termică a azotatului de amoniu :

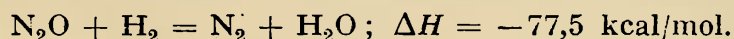


Protoxidul de azot este un gaz incolor, cu miros plăcut și cu gust dulceag. Se dizolvă în apă ; soluția formată este neutră. Se lichefiază ușor (p.t. = $-89,5^\circ\text{C}$), formă sub care se transportă în butelii mici, pentru consum.

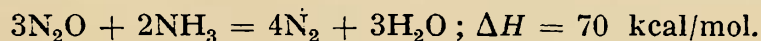
Protoxidul de azot este stabil ; nu se descompune decît la temperatură înaltă (peste 700°C), descompunere care se produce cu degajare de căldură :



Datorită oxigenului pus în libertate, protoxidul de azot este un oxidant. Un amestec de protoxid de azot și hidrogen, în contact cu o flacără, reacționează detonant :



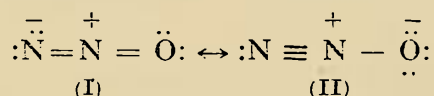
Reacția este mult mai energetică (explozivă) în cazul unui amestec de protoxid și amoniac :



¹⁾ Unele combinații organice conțin NO și NO_2 sub formă de grupe funcționale ; cele care conțin grupa NO se numesc *nitrozoderivați*, iar cele care conțin grupa NO_2 se numesc *nitroderivați*.

În cantități mai mari, protoxidul de azot provoacă în organismul animal o narcoză generală. În cantități mai mici produce o stare de bună dispoziție, chiar beție, de unde i se trage și numele de „gaz ilariant“. Cum nu întreține respirația, administrarea lui ca anestezie în chirurgie se face în amestec cu oxigen.

Studii de analize spectrale au arătat că protoxidul de azot are molecula liniară, cu cei doi atomi de azot legați între ei, adică NNO ; momentul electric ($\mu = 0,17 \text{ D}$) indică de asemenea o structură nesimetrică. Se admite că, în molecula protoxidului de azot, repartiția electronilor ar fi intermediară între structurile limită (I) și (II) (adică o structură de rezonanță) :



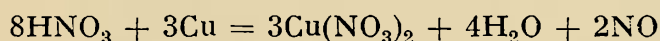
Protoxidul de azot este izosteric cu bioxidul de carbon (moleculele lor au același număr de electroni); proprietățile fizice ale acestor două substanțe sînt foarte asemănătoare.

Oxidul de azot, NO , respectiv *monoxidul de azot*, rezultă prin sinteză directă, din elemente :



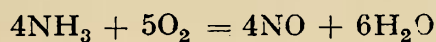
Reacția fiind endotermă, o ridicare de temperatură deplasează echilibrul spre dreapta. De aceea sînt necesare temperaturi de lucru foarte înalte, cum este temperatura arcului electric. (Însă, pentru ca oxidul de azot format să nu se descompună, amestecul de gaze trebuie răcit imediat, ceea ce se realizează în practică cu un curent de aer rapid.)

În *laborator*, oxidul de azot se obține prin reducerea acidului azotic sau a acidului azotos, de exemplu cu cupru :



În loc de cupru se pot folosi și săruri feroase.

În *industrie*, oxidul de azot se obține de obicei prin oxidarea amoniacului :

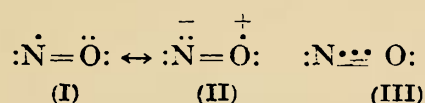


Reacția fiind exotermă ($\Delta H = -54 \text{ kcal/mol NO}$) se lucrează la temperaturi relativ scăzute și în prezență de catalizatori (v. „Fabricarea acidului azotic“).

Oxidul de azot este un gaz incolor, puțin solubil în apă și greu de lichefiat; în stare lichidă sau solidă are culoarea albastră.

În condiții obișnuite, oxidul de azot manifestă o slabă tendință să dimerizeze; însă, în stare lichidă este dimerizat în foarte mare măsură, iar în stare solidă, practic complet.

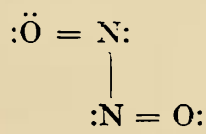
Cercetări efectuate sugerează pentru molecula de oxid de azot o distribuție electronică intermediară (o structură de rezonanță) între structurile (I) și (II) :



L. Pauling preconizează și existența structurii (III), în care atomii sînt uniți printr-o legătură dublă și o legătură trielectronică ; o asemenea repartizare a electronilor stabilizează molecula în raport cu structura (I).

Distanța observată între atomi, N—O, din molecula de oxid de azot este 1,15 Å, deci intermediară între lungimea legăturii duble N=O (de 1,18 Å) și lungimea legăturii triple N≡O (de 1,06 Å). Momentul electric al moleculei este 0,16 D.

Datorită structurii lui moleculare, oxidul de azot poate dimeriza cu ușurință. Dimerului i se atribuie structura electronică

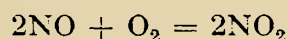


distanța O—N fiind de 1,12 Å, iar lungimea N—N de 2,40 Å.

Tot datorită structurii lui moleculare, oxidul de azot poate forma compuși de nitrozil. În asemenea compuși, oxidul de azot se găsește fie sub formă de ion pozitiv NO⁺, fie sub formă de component donar de electroni (în combinații complexe).

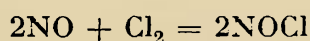
Din punct de vedere termic, oxidul de azot este stabil ; el se descompune numai la temperaturi peste 1 000°C.

Din punct de vedere chimic, oxidul de azot este o substanță reactivă, cu comportare de nesaturare. El se combină cu oxigenul chiar în contact cu aerul, formînd bioxid de azot, NO₂ :

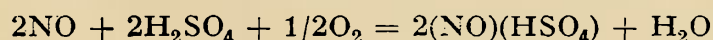


Din această cauză oxidul de azot trebuie păstrat în mediu lipsit de oxigen.

Cu clor sau brom reacționează formînd clorura (respectiv bromura) de nitrozil :



Cu acidul sulfuric concentrat formează sulfatul acid de nitrozil (denumit înainte „acidul nitrozilsulfuric“) :



Oxidanti energici, ca permanganatul de potasiu, KMnO₄, sau trioxidul de crom, CrO₃, oxidează oxidul de azot la acid azotic.

Reducători energici pot reduce oxidul de azot. Astfel, bioxidul de sulf îl reduce la protoxid de azot, N₂O ; sărurile de crom (II) în soluție neutră îl reduc la amoniac, NH₃, iar în soluție acidă, la hidroxilamină,

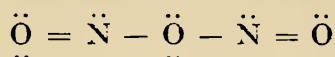
NH_2OH ; clorura de staniu (II) în soluție acidă îl reduce de asemenea la hidroxilamină, NH_2OH .

Cărbunele, fosforul, magneziul ard în oxid de azot.

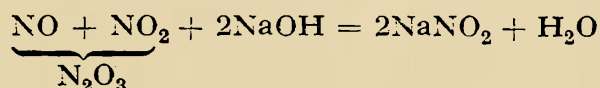
Trioxidul de azot, N_2O_3 sau *anhidrida azotoasă*, se obține prin reducerea acidului azotic. În stare pură există numai sub formă solidă, când este de culoare albastră și se topește la -102°C . În stare lichidă se găsește parțial disociat :



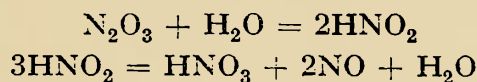
Disocierea crește cu temperatura ; de aceea, lichidul, albastru la -30°C , la temperatură obișnuită devine verde din cauza culorii brune a bioxidului de azot, NO_2 , format. În stare gazoasă, disocierea este practic completă. Pentru trioxidul de azot a fost sugerată structura moleculară simetrică :



Reacția de descompunere a trioxidului de azot fiind reversibilă, un amestec echimolecular de NO și NO_2 se comportă deseori ca o combinație definită N_2O_3 . Astfel, cu hidroxizii alcalini formează azotiți :



iar cu apa formează acid azotos, respectiv acid azotic :



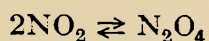
(În prezența oxigenului se formează numai acid azotic.)

Bioxidul de azot, NO_2 , sau *hipoazotida* poate fi preparat în laborator prin încălzirea puternică a azotatului de plumb :



În *industrie*, bioxidul de azot se obține prin oxidarea gazelor nitroase rezultate la oxidarea catalitică a amoniacului.

Bioxidul de azot este un gaz brun-roșiatic, care se lichefiază ușor (la $+22,4^\circ\text{C}$), trecînd într-un lichid brun ; se solidifică la $-10,2^\circ\text{C}$, formînd cristale incolore. Schimbarea culorii se datorește dimerizării bioxidului de azot în *tetroxid de azot*, N_2O_4 , care este incolor :

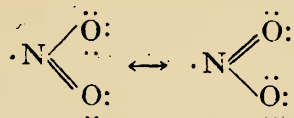


Cu cît temperatura este mai coborîtă, cu atît echilibrul reacției este deplasat spre formarea tetroxidului.

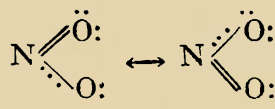
Cercetări efectuate au dovedit că molecula bioxidului de azot este simetrică, lungimea legăturilor $\text{N}-\text{O}$ fiind de $1,188 \text{ \AA}$, iar unghiul $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ de 134° :



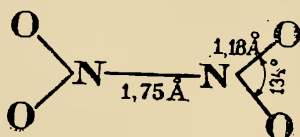
Pe aceste considerente s-a atribuit moleculei de bioxid de azot o structură intermediară (de rezonanță) între structurile :



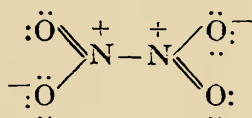
Structura electronică atribuită de L. Pauling moleculei de bioxid de azot este intermediară între structuri limită care implică și existența unei legături trielectronice :



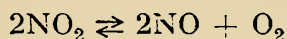
Molecula dimeră, N_2O_4 , este plană :



Acestei molecule i se atribuie o structură intermediară între structuri limită de tipul :

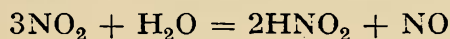


La temperaturi peste 150°C , bioxidul de azot se descompune în oxid de azot și oxigen :



El este un oxidant puternic ; fosforul, cărbunele, sulful, ard puternic într-o atmosferă de bioxid de azot. Cu hidrogenul reacționează în prezența platinei sau a nichelului, formînd amoniac și apă.

Bioxidul de azot este solubil în apă, cu care reacționează. Întîi are loc reacția între bioxidul de azot și apă, cu formare de acid azotic și trioxid de azot, care reacționează mai departe cu apa, formînd acid azotos. Acesta se descompune imediat trecînd în acid azotic și oxid de azot. Global, reacția este :



În prezența aerului oxidul de azot este oxidat la bioxid de azot.

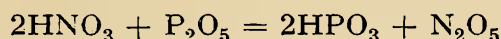
Cu hidroxizii alcalini, bioxidul de azot formează un amestec de azotit și azotat alcalin :



Prin urmare, bioxidul de azot se comportă ca o anhidridă mixtă.

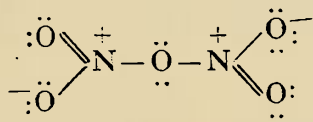
Bioxidul de azot este foarte toxic.

Pentoxidul de azot, N_2O_5 , adică *anhidrida azotică*, se poate obține prin deshidratarea acidului azotic cu ajutorul pentoxidului de fosfor :



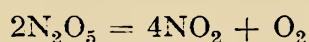
sub formă de cristale albe, care se topesc la $30^\circ C$.

Se atribuie pentoxidului de azot în stare gazoasă o structură electronică probabilă :

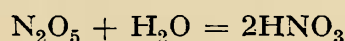


cu unghiul $N-O-N$ de 180° .

Pentoxidul de azot este nestabil; chiar la temperatura obișnuită se descompune în bioxid de azot și oxigen :



Cu apa formează acid azotic :



OXOACIZII AZOTULUI

Azotul formează mai mulți oxoacizi; formulele acestora și ale sărurilor lor sînt :

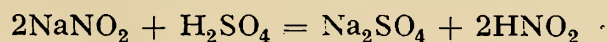
$H_2N_2O_2$ — acidul hipoazotos	$M_2N_2O_2$ — hipoazotiți
$H_4N_2O_4$ — acidul nitroxilic	$M_4N_2O_4$ — nitroxilați
HNO_2 — acidul azotos	$M^I NO_2$ — azotiți
HNO_3 — acidul azotic	$M^I NO_3$ — azotați

(M^I = metal monovalent.)

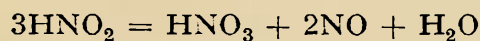
De asemenea se cunoaște și HNO_4 , acidul peroxoazotic, derivat din acidul azotic prin înlocuirea grupei $-OH$ cu grupa $-O-OH$.

ACIDUL AZOTOS, HNO_2

Acidul azotos se obține prin tratarea sărurilor sale, azotiții, cu un acid :



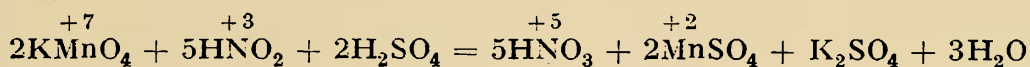
El este un acid slab, care există numai în soluție diluată, la rece, deoarece la cald are tendința de a se descompune conform reacției :



Sînt însă indicații asupra existenței lui în stare de vapori.

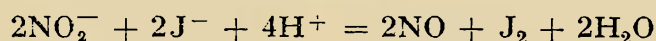
Ca o treaptă intermediară de oxidare între NO și HNO_3 , acidul azotos se comportă atît ca reducător, cît și ca oxidant. Astfel, față de compuși

bogați în oxigen, el are acțiune reducătoare și trece în acid azotic. De exemplu, este oxidat de permanganatul de potasiu, care este redus la săruri de mangan(II) :



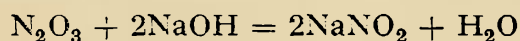
Acțiune similară are bioxidul de mangan, bioxidul de plumb etc.

Față de compuși cu hidrogen sau de compuși care derivă de la azot cu număr maimic de oxidare, el are acțiune oxidantă și trece în monoxid de azot. Astfel, oxidează acidul iodhidric până la iod :



sau sărurile de fier(II) la săruri de fier(III).

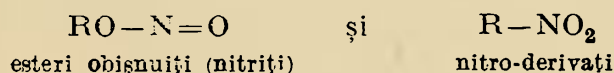
Sărurile acidului azotos, *azotiții* (sau *nitriții*), sînt mai stabile. Cei mai importanți sînt azotiții metalelor alcaline. Azotitul de sodiu se obține introducînd un amestec în părți egale de NO și NO₂ (adică N₂O₃) într-o soluție de hidroxid de sodiu :



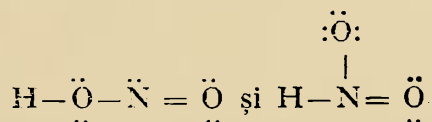
sau prin reducerea azotaților. În soluție apoasă hidrolizează. El este folosit la sintezele unor coloranți.

Ionul NO₂⁻ manifestă o slabă electroafinitate ; din această cauză poate forma cu ușurință combinații complexe cu sărurile unor metale grele. De exemplu, cu o sare cobaltică, în prezență de aer, formează ionul complex hexanitrocobaltiat, [Co(NO₂)₆]³⁺.

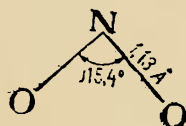
Pe baza faptului că de la acidul azotos derivă două serii de derivați organici :



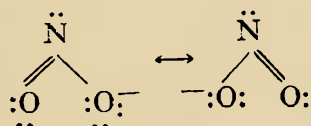
s-au postulat pentru structura acidului azotos două forme izomere corespunzătoare :



În cazul ionului azotit, cercetări efectuate au dovedit o structură simetrică :



Ca urmare, ionul azotit are o structură intermediară între structurile :



ACIDUL AZOTIC, HNO_3

Acidul azotic este cea mai importantă combinație oxigenată a azotului. Mai este numit și *acid nitric*.

Preparare. În laborator, acidul azotic se prepară de obicei din azotat de sodiu (sau de potasiu) și acid sulfuric, la temperatura de $100 - 150^\circ\text{C}$, în retorte de sticlă. Reacția se produce succesiv :

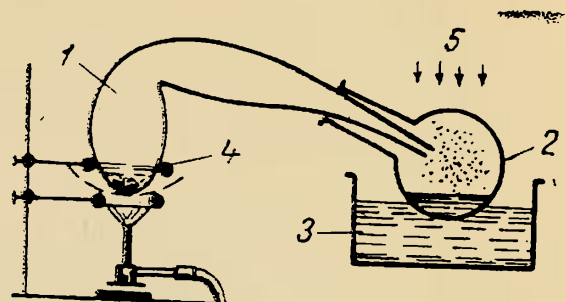
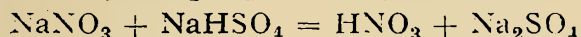
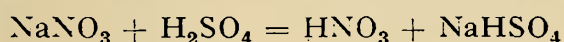


Fig. 153. Prepararea acidului azotic în laborator :

1 - retortă cu azotat de sodiu și acid sulfuric;
2 - balon pentru condensarea acidului azotic;
3 - vas de răcire; 4 - inel de susținere a retortei;
5 - curent de apă rece.

Pentru aceasta, într-o retortă (fig. 153) se introduce azotat de sodiu (sau de potasiu), peste care se toarnă o cantitate de acid sulfuric concentrat, atît ca să acopere cantitatea de azotat. Gîtul retortei se introduce într-un balon de sticlă așezat într-un cristalizator cu apă rece. Retorta se încălzește cu atenție; acidul azotic format se condensează într-un balon răcit, cu un curent de apă rece.

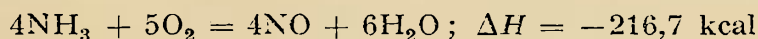
În țările care dispun de zăcămintele de azotați, metoda de mai sus se aplică și industrial (*procedeul Glauber*). Prepararea are loc în retorte de fontă încălzite. Vaporii de acid azotic rezultați sînt spălați într-un turn umplut cu material poros și apoi condensați în vase de porțelan.

După un alt procedeu, care a fost folosit industrial, monoxidul de azot se obține prin arderea azotului din aer în arc electric. Pentru a împiedica descompunerea monoxidului de azot obținut la temperatura de $3\,000 - 3\,500^\circ\text{C}$, el trebuie răcit sub $1\,500^\circ\text{C}$. Randamentul de transformare a azotului în monoxid este abia 5%; procedeul fiind neeconomic a fost părăsit.

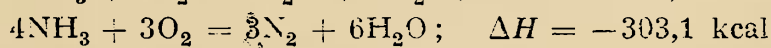
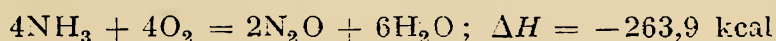
În general însă, industrial, acidul azotic se obține astăzi prin oxidarea catalitică a amoniacului, procedeu care s-a impus ca urmare a dezvoltării preparării amoniacului prin sinteză. Procesul decurge în două etape: 1) oxidarea amoniacului, în prezență de catalizatori, la oxizi de azot; 2) absorbția gazelor nitroase și transformarea lor în acid azotic.

a) *Oxidarea amoniacului în prezență de catalizatori.* În tehnică sînt mai multe sisteme de aparate care servesc la oxidarea catalitică. Toate procedeele tehnice se bazează, însă, pe trecerea unui amestec de amoniac și aer, în proporții anumite, în prealabil încălzit, peste o sită fină de sîrmă de platină sau platină-rodiiu, sau alt catalizator platinic, la temperatură înaltă.

Pe catalizator, amoniacul se oxidează la oxid de azot :



În mică măsură pot avea loc și următoarele reacții :



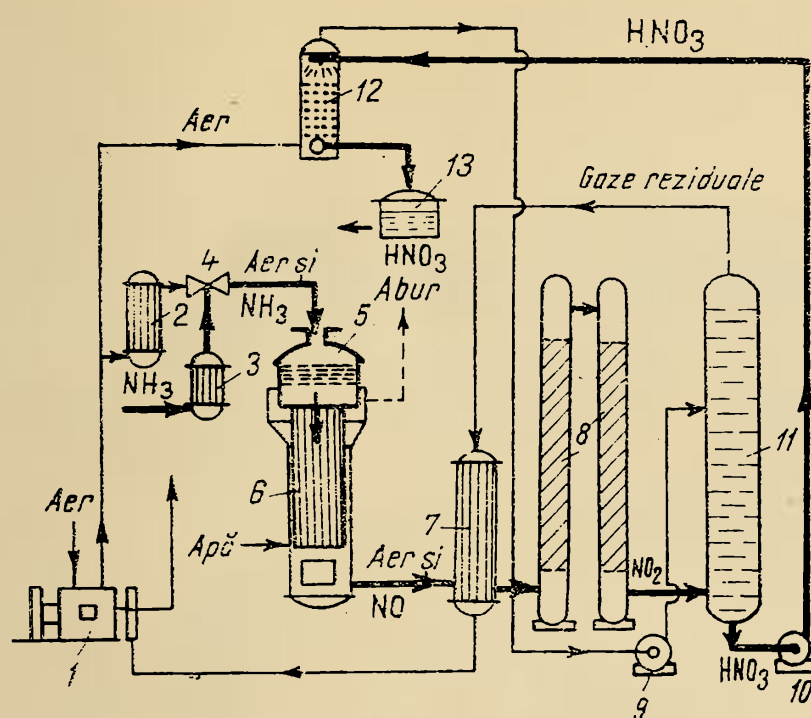


Fig. 154. Schema instalației pentru oxidarea amoniacului :

1 - turbocompresor; 2 - filtru de aer; 3 - filtru de amoniac; 4 - amestecător; 5 - aparat de contact; 6 - cazan economizor (de abur); 7 - schimbător de căldură; 8 - turnuri de absorbție; 9 și 10 - pompe; 11 - coloană de absorbție; 12 - coloană de decolorare; 13 - rezervor pentru acid azotic.

amestec gazos de aer cu circa 10% oxid de azot (și alți oxizi de azot). Acest amestec gazos fierbinte, după ieșirea din aparatul de contact, este răcit de la 800 la circa 200°C, întâi în cazanul economizor (care produce abur pe seama gazelor fierbinți cu oxizi de azot) și apoi în schimbătoare de căldură.

Oxidul de azot obținut este oxidat mai departe la bioxid de azot :

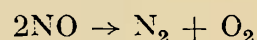


Concomitent mai pot avea loc și reacțiile :



Condițiile optime de lucru sînt : temperatura de 20—35°C, presiunea de 3—9 at și concentrația mare de reactanți. Operația se efectuează în turnuri de oxidare, folosindu-se excesul de oxigen rămas neconsumat în procesul de oxidare al amoniacului, cît și oxigenul din aerul suplimentar introdus apoi în instalația de absorbție.

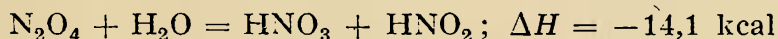
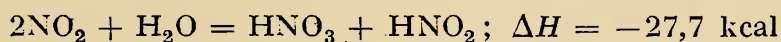
Reacția fiind exotermă, temperatura se menține de la sine la 800°C. Contactul amoniac-aer pe catalizator trebuie să fie cît mai scurt, deoarece monoxidul de azot format la o temperatură atît de înaltă se poate descompune ușor în azot și oxigen :



În instalațiile industriale (fig. 154) amoniacul, amestecat cu aer, filtrat de impurități mecanice prin tuburi de ceramică și încălzit la circa 300°C, intră în aparatul de contact (soba de ardere), pe care o străbate trecînd prin sitele de catalizator (sîrmă fină de platină-rodiiu).

După oxidarea amoniacului cu aer se obține un

b) *Absorbția gazelor nitroase.* Oxizii de azot obținuți prin oxidarea oxidului de azot sînt transformați în acid azotic prin absorbție repetată în apă sau soluție apoasă de acid azotic :



Acidul azotos rezultat la absorbția oxizilor de azot se descompune după reacția :



Transformarea oxizilor de azot în acid azotic se face în turnuri de absorbție verticale sau orizontale, în care gazele nitroase întîlnesc un contracurent de acid azotic diluat cu apă. (În sistemul de absorbție, o dată cu gazele nitroase se adaugă aer suplimentar sau îmbogățit cu oxigen sau chiar oxigen pur, pentru ca oxidarea oxidului de azot, NO, la bioxid de azot, NO₂, să fie cît mai completă.)

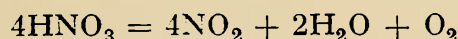
Acidul azotic obținut din turnurile de absorbție are concentrația de 50—60 %; înainte de a fi introdus în rezervor este trecut printr-o coloană de decolorare. Pentru realizarea unei concentrații mai mari, acidul azotic se distilă în vid sau în prezență de substanțe deshidratante, de exemplu acid sulfuric.

Folosind gaze nitroase foarte concentrate, se poate obține de asemenea prin sinteză directă un acid azotic concentrat (pînă la 100 %).

La noi în țară acidul azotic se obține prin procedeul oxidării amoniacului, la combinatele chimice de la Făgăraș, Victoria, Piatra Neamț, Tg. Mureș, Craiova, Tr. Măgurele.

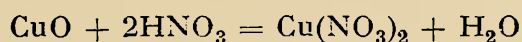
Proprietăți fizice. În stare pură, acidul azotic este un lichid incolor, cu densitatea 1,52. El fierbe la 84°C și se solidifică la -41,65°C. În apă se dizolvă în orice proporții. Cînd se fierbe o soluție diluată de acid azotic se degajă vapori de apă pînă cînd concentrația acidului ajunge la 69,2% (amestecul azeotrop). Acidul azotic de 69,2% fierbe la 121,8°C și are densitatea 1,42. Acidul azotic cu concentrația de 96—98% fumegă la aer (pentoxidul de azot scindat formează o ceață cu umiditatea din aer), de unde și numele de „acid azotic fumans”.

Proprietăți chimice. Acidul azotic este un acid tare. La aer și în prezența luminii se descompune chiar la temperatura obișnuită :

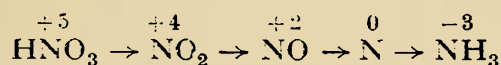


Deoarece bioxidul de azot rămîne dizolvat în acid azotic, acesta este colorat în galben-roșiatic. Pentru a nu se descompune, acidul azotic se păstrează în sticle de culoare închisă și la întuneric.

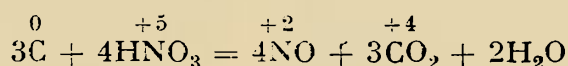
Ca toți acizii, acidul azotic reacționează cu oxizi bazici, baze și săruri, formînd azotați. Astfel, cu oxidul de cupru formează azotatul de cupru :



Acidul azotic concentrat oxidează foarte multe nemetale. Acțiunea lui oxidantă se datorește trecerii azotului de la numărul de oxidare +5 la numere de oxidare inferioare :

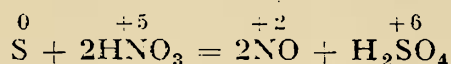


Astfel, dacă se picură acid azotic concentrat peste o bucată de cărbune aprins, cărbunele continuă să ardă cu putere mai mare ; se dezvoltă vapori nitroși și bioxid de carbon :

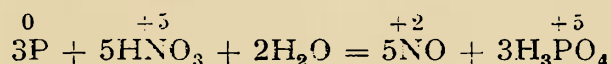


(Monoxidul de azot în contact cu aerul se oxidează la bioxid de azot.)

Tot așa, sulful este oxidat de către acidul azotic pînă la acid sulfuric :



sau fosforul, la acid fosforic :



Acidul azotic diluat reacționează cu metalele situate înaintea hidrogenului în seria tensiunilor electrochimice ; rezultă hidrogen și azotatul metalului respectiv.

Acidul azotic concentrat atacă majoritatea metalelor ; reacția are loc de obicei cu formare de oxid de azot și apă.

Aurul și platina nu sînt atacate de acidul azotic. Pe această proprietate se bazează recunoașterea aurului cînd este în amestec cu cuprul. (Dacă pe obiectul respectiv se picură puțin acid azotic, o colorație verde arată prezența cuprului, datorită azotatului de cupru format, în timp ce aurul nu reacționează.) Ele sînt atacate de un amestec de acid azotic concentrat și acid clorhidric concentrat, de obicei 1:3. Acest amestec se numește *apă regală*.

În reacția dintre acești acizi se formează clorura de nitrozil, NOCl, și clor :



care atacă metalul (aurul) transformîndu-l în clorură.

Unele metale, cum sînt cromul, aluminiul, dar mai ales fierul, supuse acțiunii acidului azotic concentrat, nu mai sînt atacate ulterior de acidul azotic diluat (care în mod normal le atacă foarte puternic). Metalele respective au devenit *pasive*. Această comportare se explică prin formarea la suprafața metalului a unui strat fin de oxizi, strat care nu este atacat de acidul azotic și protejează astfel metalul de atacul ulterior al acidului. Prin zgîrierea suprafeței metalice, pasivitatea dispare. Datorită acestui fenomen, acidul azotic poate fi transportat în cisterne de aluminiu sau vase de oțel.

Acidul azotic concentrat are o acțiune oxidantă asupra compuşilor organici. Astfel, dacă într-o capsulă de porțelan cu acid azotic concentrat se picură o cantitate mică de terebentină, aceasta se aprinde și arde cu flacără fumegîndă. Rumegușul de lemn, dopurile de plută și de cauciuc sînt distruse în contact cu acidul azotic. Din cauza acțiunii lui oxidante, acidul azotic concentrat decolorează mulți coloranți organici.

Acidul azotic are și o acțiune nitrantă asupra substanțelor organice. Astfel, multe substanțe organice sînt îngălbenite de către acidul azotic. Colorația galbenă se datorește formării unor compuși organici care conțin în moleculă grupa nitro, $-\text{NO}_2$; acești nitro-derivați sînt galbeni.

În prezența acidului sulfuric, acțiunea nitrantă a acidului azotic este mult mai energică. De aceea, în loc de acid azotic singur, se întrebuintează un amestec de acid azotic concentrat și acid sulfuric concentrat. Acidul sulfuric scoate apa formată în timpul reacției (prin unirea grupei OH din acidul azotic cu hidrogenul din produsul organic) și menține astfel acidul azotic concentrat. Acest amestec se numește *amestec sulfo-nitric*; el este mult întrebuintat în chimia organică.

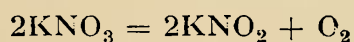
În contact mai îndelungat cu acidul azotic pielea este îngălbenită; acidul concentrat provoacă răni dureroase.

Întrebuițări. Acidul azotic are numeroase întrebuițări. Importantă este prepararea sărurilor sale, *azotații*, folosiți ca îngrășăminte agricole. De asemenea se folosește acidul azotic pentru proprietățile sale oxidante la fabricarea acidului sulfuric prin procedeul camerelor de plumb și la fabricarea acidului fosforic din fosfor etc. Mari cantități de acid azotic sînt întrebuintate în industria explozivilor, de exemplu la fabricarea nitroglicerinei (materie explozivă din care se face dinamita), la fabricarea nitrocelulozei (folosită atît pentru pulberea armelor de foc, cît și în industria textilă, pentru fabricarea unor calități de mătase artificială), la fabricarea acidului picric (exploziv de artilerie) etc., cum și la obținerea nitroderivaților folosiți la fabricarea coloranților.

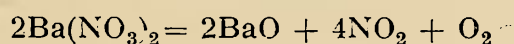
Deoarece acidul azotic atacă unele metale, el este întrebuintat pentru gravarea plăcilor de zinc și de cupru necesare reproducerilor figurilor în tipografie (zincografie).

Sărurile acidului azotic. *Azotații* (numiți și *nitrați*) $\text{M}'\text{NO}_3$ (unde M' = metal monovalent) se obțin în general prin tratarea metalelor cu acid azotic sau, industrial, prin tratarea hidroxizilor sau a carbonaților cu acid azotic.

Majoritatea azotaților sînt solubili în apă. Prin încălzire se descompun punînd oxigen în libertate. Azotații alcalini se descompun în azotiți respectivi și oxigen:



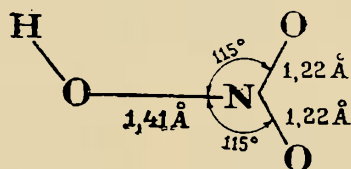
pe cînd azotații metalelor grele se descompun în oxidul metalului, bioxid de azot și oxigen:



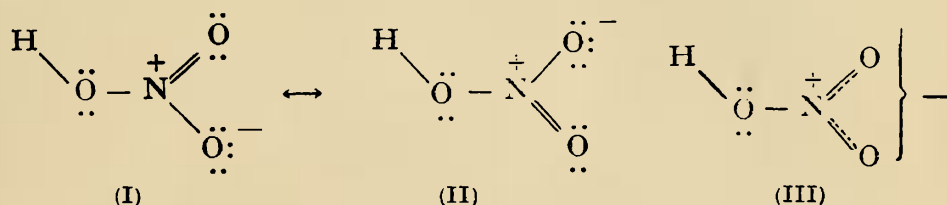
Din cauza proprietății de a ceda oxigen prin încălzire, azotații sînt foarte buni oxidanți.

Cei mai importanți azotați sînt azotatul de sodiu și cel de potasiu.

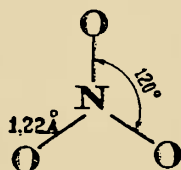
Structura moleculei de acid azotic. În stare gazoasă, acidul azotic are o structură plană, cei trei atomi de oxigen ocupînd, practic, vîrfurile unui triunghi echilateral în al cărui centru se găsește atomul de azot :



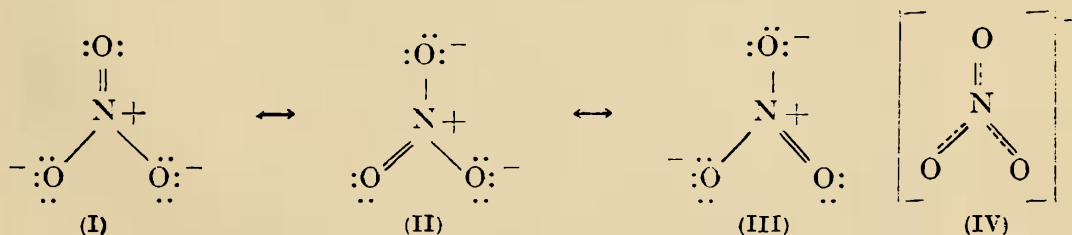
O asemenea structură implică o structură intermediară între structurile (I) și (II), care poate fi redată și prin formula (III) :



Ionul azotat este de asemenea plan și simetric :



I se atribuie o structură intermediară între structurile electronice limită (I), (II) și (III) :



care poate fi redată și de structura (IV).

IMPORTANȚA AZOTULUI ÎN NATURĂ

Azotul fiind un component a corpului plantelor și animalelor, rolul lui în natură este foarte mare. El intră în compoziția proteinelor, fără de care viața organismelor este imposibil de închipuit.

Plantele au nevoie de azot pentru dezvoltarea lor, după cum au nevoie și de fosfor, potasiu, calciu, magneziu, fier și alte elemente. Cele mai multe dintre aceste elemente se găsesc în pământ în cantități destul de mari ca să acopere nevoile plantelor; numai azotul, fosforul și potasiul nu se găsesc în cantități suficiente. Lipsa de azot cauzează la plante o reducere a

creșterii rădăcinii, tulpinii și frunzelor. De asemenea, din lipsă de azot, semințele și fructele apar prea timpuriu și sînt nedevelopate.

Plantele nu pot asimila azotul din aer, ci îl iau din pămînt, sub formă de săruri. Toate sărurile necesare plantelor fiind solubile în apă, sînt ușor absorbite de rădăcina plantelor. Pe calea proceselor celor mai complicate care se petrec în organism, plantele creează proteine din diferite săruri, din apă și din bioxid de carbon.

Animalele și omul nu pot asimila azotul nici ca atare, nici sub formă de compuși minerali; organismele lor primesc azotul sub formă de proteine sintetizate de plante. În corpul animal, azotul din aceste substanțe este transformat și eliminat apoi prin urină (sub formă de uree), care ajunge din nou în pămînt, unde este supus altor transformări. După moartea plantelor și animalelor, prin putrezire, azotul din ele trece în compuși de amoniu, care, după oxidare, se transformă din nou în azotați etc. În acest proces, numit *nitrificare*, un rol important îl au anumite bacterii. Datorită activității lor are loc circuitul natural al azotului în natură. Acest

circuit cuprinde: fixarea azotului din atmosferă cu formarea de proteine; transformarea acestor proteine din organismele moarte (animale și vegetale) pînă la amoniac; nitrificarea amoniacului, adică oxidarea lui la azotiți și apoi la azotați; denitrificarea parțială a azotului din azotați la azot molecular, care se degajă în atmosferă.

Deci, azotul din pămînt trece în plante, apoi la animale și apoi iar în pămînt, descriind astfel un circuit (fig. 155).

Dar nu toată cantitatea de azot urmează acest circuit. În timpul descompunerii corpurilor animalelor și vegetalelor, o parte din azot se degajă în aer, reprezentînd astfel o pierdere pentru hrana plantelor. Altă pierdere de azot este cauzată de anumite bacterii existente în pămînt care descompun azotații: azotul eliberat se împrăștie, sărăcind astfel pămîntul în azot. Aceste bacterii se numesc *denitrifiante*, iar procesul însuși, *denitrificare*. Sub influența descărcărilor electrice din atmosferă, azotul din aer este însă recombinat în parte sub formă de acid azotic, care, cu ajutorul apei de ploaie, ajunge din nou în pămînt. Apa de ploaie poate să introducă în sol pe această cale, 2—20 kg azot la hectar într-un an. O altă parte din azotul din aer este fixat de unele bacterii existente în terenuri agricole bogate în humus (*azobacterii*). S-a calculat că pe această cale, pe hectar, se asimilează anual, în medie, 48 kg azot din aer. Și bacteriile îngrămădite la rădăcinile plantelor leguminoase, în celulele unor bulbi, rețin azotul atmosferic și îl combină sub formă de substanțe organice cu azot, complexe, solubile, care după moartea bacteriilor sînt asimilate de plante. După veștejirea plantelor leguminoase, substanțele cu azot conținute în ele îmbogățesc solul. Din această cauză, pe terenurile cultivate este bine să se cultive, rînd pe rînd, într-o ordine stabilită de știința agrotehnică, cereale care consumă azot, apoi leguminoase care redau azot pămîntului.

Prin urmare, azotul din sol provine pe două căi:

- din descompunerea substanțelor organice, care prin fermentare dau naștere amoniacului, acesta trecînd la rîndul său în săruri de amoniu și azotați;
- din atmosferă, fie prin apele de ploaie, sub formă de azotați sau săruri de amoniu, fie direct prin intermediul bacteriilor.

Așadar există un echilibru între procesele de combinare și de pierdere a azotului din pămînt. În acest proces a intervenit și omul. Împreună cu recolta plantelor omul scoate din sol o cantitate enormă de azot, cantitate care întrece cu mult cantitatea de azot care este redată solului pe diferite căi. De exemplu, s-a constatat că plantele de cultură (cereale) extrag din pămînt la un hectar: 80 kg azot, 50 kg pentoxid de fosfor, 60 kg calciu, 160 kg oxid de potasiu, 1 000 kg carbon, sub formă de bioxid de carbon, provenit din putrefacții, căruia i

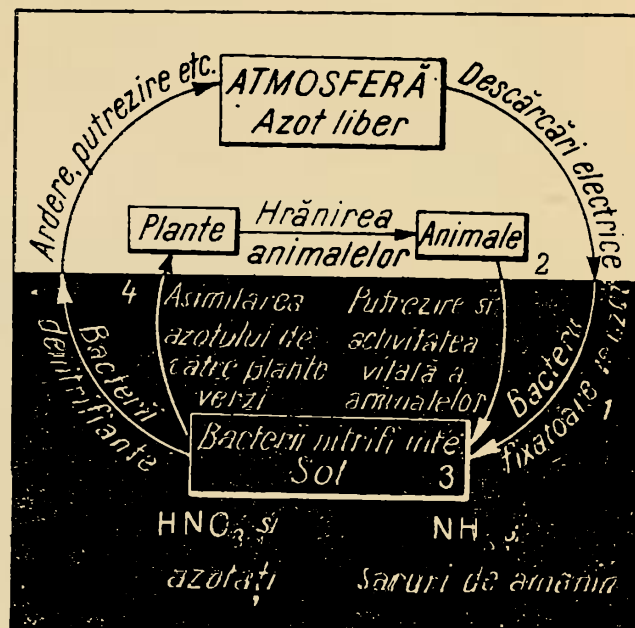


Fig. 155. Circuitul azotului în natură.

se adaugă încă 1 000 kg bioxid de carbon din aer. Pentru a reda subsolului elementele care îi lipsesc, îmbunătățind astfel pământul pentru cultură, se folosesc *îngrășăminte*.

Îngrășăminte cu azot. Îngrășămintele, după proveniența lor, pot fi naturale sau artificiale.

Dintre *îngrășămintele naturale*, cel mai întrebuițat este îngrășămintul de fermă (gunoiul de grajd, compostul etc.), care conține azot, fosfor și potasiu, fiecare în proporție sub 1% (cantități neîndestulătoare, astfel încât la o îndelungată întrebuințare a acestor îngrășăminte, pământul totuși sărăcește). Marele avantaj, însă, al gunoiului de grajd este că încălzește solul, îl afinează și îi aduce unele substanțe care lipsesc îngrășămintelor artificiale.

Tot îngrășăminte naturale organice, ca și gunoiul de grajd, sînt: gunoaiele orașelor (resturile de legume, pește, carne, hîrtii), făina de oase și de coarne de animale, guano-ul (rămășițe de excremente de păsări și animale) etc.

Un bun îngrășămint natural este și salpetrul de Chili (azotatul de sodiu), dar rezervele bogate în salpetru încep să se micșoreze, așa încît s-a pus problema înlocuirii lui cu alte îngrășăminte.

Întrucît îngrășămintele naturale nu mai sînt suficiente pentru a reda pământului puterea lui de rodire, se obțin pe cale artificială diferiți compuși care, introduși în sol, îl fertilizează.

În *îngrășămintele artificiale*, azotul este conținut sub formă de azotați, săruri de amoniu sau amoniac lichefiat.

Azotații de potasiu și de sodiu sînt asimilați de plante, însă din cauza mării lor solubilități și nefiind absorbiți de pământ, sînt ușor spălați de ploaie. Sărurile de amoniu au o acțiune mai lentă decît azotații, astfel încît solul trebuie tratat întîi cu azotați.

Nitrocalcarul, care este un amestec de azotat de amoniu și carbonat de calciu, conține azotul, jumătate sub formă de amoniu, iar jumătate sub formă de azotat. Alt îngrășămint cu azot este *cianamida de calciu*. Folosită ca atare, ea este otrăvitoare pentru plante și animale; de aceea se introduce în pământ cu mult înainte de însămînțare. Acolo suferă o serie de transformări chimice, în urma cărora se formează săruri de amoniu și azotați.

În Republica Socialistă România, ca îngrășăminte cu azot se folosesc nitrocalcarul, azotatul de amoniu, sulfatul de amoniu și ureea.

În țara noastră, dezvoltarea unei industrii de îngrășăminte chimice și insecto-fungicide destinate agriculturii reprezintă una din direcțiile de dezvoltare a industriei chimice. Îndeosebi, industria îngrășămintelor cu azot se dezvoltă rapid, datorită bazei de materie primă existentă — gazul metan. Dezvoltarea producției de îngrășăminte cu azot s-a realizat în ultimii ani prin construirea noilor combine chimice cu secții de amoniac, acid azotic, azotat de amoniu, uree, etc. cu instalații de mare capacitate. În afară de fabricile de la Făgăraș și Victoria, realizări în domeniul îngrășămintelor cu azot reprezintă fabricile din noile combine chimice de la Piatra Neamț, Tg. Mureș, Craiova și Tr. Măgurele.

În cadrul preocupării principale în domeniul îngrășămintelor chimice, de a lărgi sortimentele, o importanță deosebită se acordă îngrășămintelor lichide, care conțin o proporție mai mare de azot în comparație cu alte tipuri de îngrășămintă cu azot și prezintă avantajul că toate lucrările de manipulare și împrăștiere sînt complet mecanizate.

Ca îngrășămintă lichide cu azot se menționează : apele amoniacale, amoniacul anhidru (lichefiat sub presiune) și, mai ales, amoniacații și carboamoniacații.

Amoniacații sînt soluții apoase ale îngrășămintelor minerale cu azot. Ca îngrășămintă cu azot din această categorie, largă utilizare au azotatul de amoniu și ureea, cu sau fără adaos de amoniac. Unii amoniacați pot conține peste 40% azot total.

Prin carboamoniacați se înțeleg îngrășămintele lichide cu azot pe bază de amoniac-azotat de amoniu, sau pe bază de amoniac-azotat de amoniu și uree, în care amoniacul liber este neutralizat cu bioxid de carbon.

Întrebuințarea îngrășămintelor cu azot este însă numai o latură a problemei generale a îngrășămintelor. Alegerea și întrebuințarea îngrășămintelor nu se fac la întîmplare, ci trebuie să se țină seamă de natura solului și de felul culturilor. De exemplu, un pămînt uscat are nevoie în primul rînd de îngrășămintă cu fosfor și apoi de cele cu azot. Un pămînt umed are nevoie atît de azot, cît și de fosfor.

FOSFORUL, P

Răspîndire în natură. Fosforul nu se găsește în stare liberă în natură ; în schimb este destul de răspîndit sub formă de compuși, mai ales ca fosfați de calciu. După originea și structura lor, zăcămintele de fosfați de calciu se împart în apatite și fosforite.

Apatitele sînt roci eruptive de origine vulcanică, mineralul de bază fiind fluorapatitul, $\text{Ca}_5[\text{F}(\text{PO}_4)_3]$; zăcămintă de apatit se găsesc în peninsula Kola, în Finlanda, Suedia, Spania, Africa de Sud.

Fosforitele sînt formații sedimentare de diferite tipuri. *Fosforitele carstice* sînt formate în golurile din roci calcaroase, prin acțiunea apelor subterane. Zăcămintă de acest tip se găsesc în Belgia, Franța, S.U.A. etc. *Fosforitele stratificate* cuprind diferite tipuri de zăcămintă de origine maritimă ; ele se găsesc în Maroc, S.U.A., U.R.S.S., R.D. Vietnam etc. *Fosforitele insulare* sînt formate din excremente de păsări pe insule cu climat uscat, ca de exemplu pe unele insule din Oceanul Pacific. La noi în țară există fosforite de peșteră rezultate din excremente de lilieci (ca de exemplu la Cioclovina).

Fosforul se găsește combinat și în corpul plantelor și al animalelor, sub formă de combinații anorganice, de exemplu în carapacea racilor și a scoicilor, în oasele vertebratelor, și sub formă de compuși organici, de exemplu în sînge, în păr, în gălbenușul de ou, în lapte, în fibre musculare, în celulele nervilor și ale creierului.

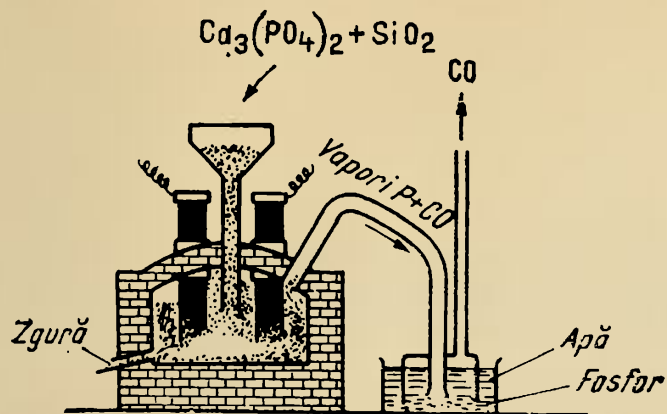
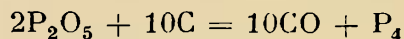


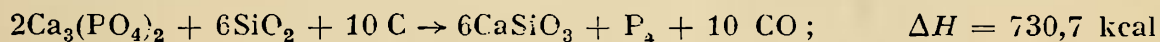
Fig. 156. Cuptor electric pentru prepararea fosforului.

Preparare. Prepararea fosforului se bazează pe reducerea pentoxidului de fosfor cu cărbune, la temperatură înaltă :



În *industrie*, fosforul se prepară din fosfat tricalcic, provenit fie din făina de oase, fie din fosforite și apatite.

Fosfatul de calciu în amestec cu cărbune și nisip fin pulverizat se încălzește într-un cuptor electric (fig. 156), la o temperatură de peste 1300°C ; se formează silicat de calciu, CaSiO_3 , și anhidrida fosforică, P_4O_{10} , care este redusă de cărbune la P_4 :



La temperatura înaltă din cuptorul electric, silicatul de calciu se topește formînd o zgură (care se îndepărtează din cuptor pe măsura formării ei), în timp ce fosforul trece în stare de vapori. Vaporii de fosfor distilați se condensează în vase cu apă. Astfel obținut, fosforul este impur. După purificare este turnat în forme de bastonașe și păstrat sub apă.

Dacă o parte din nisip este înlocuit cu alumină, se obține, final, ca zgură, un silicat alumino-calcic, care poate fi utilizat drept ciment.

Proprietăți. Fosforul apare în diferite modifi cațiuni alotropice.

Fosforul alb. Fosforul alb se prezintă ca o masă albă-gălbuie, moale ca ceara, încît se poate tăia cu cuțitul. Densitatea lui este 1,82. Fosforul alb se topește la $44,1^\circ\text{C}$ și fierbe la 280°C . Presiunea lui de vapori la temperatura obișnuită este mare. Fosforul are un miros neplăcut, care se apropie de cel al usturoiului.

Fosforul este insolubil în apă ; se dizolvă, însă, foarte bine în sulfură de carbon, eter, benzen, ulei de terebentină etc. Evaporînd cu încetul această soluție, fosforul cristalizează.

La fosforul alb se deosebesc două modifi cațiuni cristaline. Fosforul obișnuit (α) este alcătuit din cristale cubice (densitate 1,82), care nu conduc curentul electric și se dizolvă ușor în dizolvanți organici, mai ales în sulfură de carbon. A doua varietate (β) rezultă din forma α la -77°C și este alcătuită din cristale hexagonale (cu densitatea 2,70). Proprietățile celor două forme cristaline sînt similare.

Molecula stabilă de fosfor este formată din patru atomi.

În moleculele P_4 , cei patru atomi de fosfor ocupă pozițiile vîrfurilor unui tetraedru (fig. 157), unghiurile de valență fiind de 60° .

De abia peste 800°C începe disocierea moleculelor P_4 în molecule P_2 , dar numai treptat, astfel încît la 1700°C moleculele P_4 și P_2 sînt în număr egal. În soluție, fosforul este prezent de asemenea sub formă de molecule P_4 .

Fosforul alb este foarte reactiv; îndeosebi cu oxigenul se combină ușor. Astfel, dacă se încălzește o bucată de fosfor la circa 50°C , el se aprinde și arde cu o flacără gălbuie, formînd pentoxid de fosfor :



Aprinderea fosforului în aer este cu atît mai rapidă, cu cît el se găsește într-o stare mai fin divizată. De aceea, o hîrtie de filtru înmuiată într-o soluție de fosfor în sulfură de carbon se aprinde spontan de îndată ce sulfura de carbon se evaporă. (Sulfura de carbon, evaporîndu-se repede, lasă în porii hîrtiei fosforul în stare de diviziune foarte fină; suprafața de contact a fosforului cu oxigenul din aer fiind mai mare, aprinderea are loc mai repede.)

Din cauza aprinderii spontane a fosforului în aer, el trebuie păstrat sub apă.

În oxigen, fosforul se aprinde imediat și arde cu strălucire; arderea poate continua și sub apă.

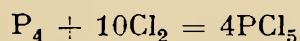
Caracteristic pentru fosforul alb este lumina pe care o emană cînd este în prezență de vapori de apă și oxigen, la o temperatură inferioară temperaturii lui de aprindere. Acest fenomen se numește *chimioluminiscentă* (sau *fosforescentă*). El se datorește energiei reacției de oxidare a fosforului, care în acest caz se manifestă sub formă de lumină.

Chimioluminiscentă este produsă de vapori de fosfor. De aceea, cînd se ține la întuneric un pahar cu puțină apă în care se găsesc bucăți de fosfor, în jurul lor se observă luminiscentă caracteristică fosforului. Tot așa, dacă într-un pahar se introduce o bucățică de fosfor umed și se umple paharul cu bioxid de carbon, la încălzire se poate vedea la întuneric cum la gura paharului, unde vaporii de fosfor sînt în contact cu aerul, iese o flacără verzuie fosforescentă.

Fosforul nu prezintă fenomenul de chimioluminiscentă cînd este în contact cu oxigen pur la presiunea obișnuită; cînd presiunea oxigenului scade, luminiscentă apare din nou. Alcoolul, eterul, sulfura de carbon, clorul, amoniacul etc. slăbesc chimioluminiscentă fosforului.

Fenomenul de luminiscentă a fost atribuit mecanismului înlănțuit al reacției de oxidare lentă a fosforului (N. Semenov, 1927). Pentru ca aceasta să se poată desfășura în aer, oxigenul trebuie să aibă o anumită presiune parțială (limita superioară fiind aproape de 700 mm Hg). Alcoolul, eterul, sulfura de carbon etc. au rol de inhibitori ai reacției înlănțuite.

Fosforul se aprinde spontan și arde în curent de clor; rezultă pentaclorura de fosfor :



Cu hidrogenul, fosforul se combină în mod indirect, trecînd în hidrogen fosforat, PH_3 . La temperaturi înalte, reacționează cu metalele, formînd fosfuri.

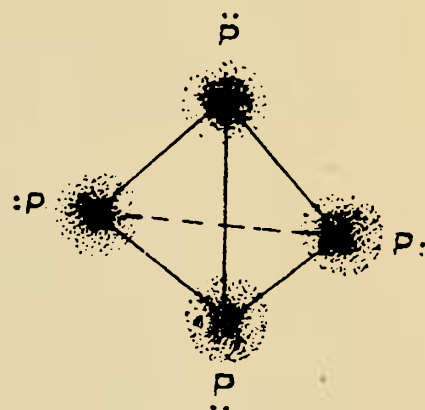
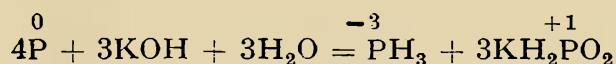


Fig. 157. Structura tetraedrică a moleculei P_4 .

Din cauza reactivității lui față de oxigen, fosforul este un reducător puternic. Astfel, acidul azotic concentrat îl transformă în acid fosforic, reacție care este foarte energetică.

Cu hidroxizii alcalini se combină cu formare de fosfină și hipofosfit alcalin. Este un proces în care fosforul este concomitent redus și oxidat :



Fosforul alb este foarte otrăvitor ; în cantitatea de numai 0,1 g omooară un om. Introdus în stomac produce vărsături cu dureri mari și moarte.

Fosforul roșu. Fosforul alb, păstrat într-un vas de sticlă transparentă și incoloră, capătă cu timpul o culoare roșie deschisă ; el trece într-o modificare alotropică, fosforul roșu. Această transformare a fosforului alb se produce cu încetul și numai la suprafață, sub acțiunea luminii ; sub acțiunea căldurii, transformarea are loc mult mai repede și aproape în întregime. De aceea, dacă se încălzește la 240—260°C, în absență de aer fosfor topit (preferabil în prezența luminii sau a unui catalizator, cum este iodul sau sodiul) rezultă fosfor roșu.

Fosforul roșu se deosebește de fosforul alb prin reactivitate chimică mai mică, insolubilitate în unii dizolvanți organici, cum este sulfura de carbon, și caracterul netoxic.

Culoarea, presiunea de vapori, punctul de topire și alte caracteristici ale fosforului roșu depind de temperatura și durata încălzirii în timpul preparării. Astfel, culoarea variază de la roșu la violet, presiunea de vapori devine constantă numai dacă încălzirea s-a făcut un timp peste 550°C. Aceste constatări au dus la concluzia că fosforul roșu este în realitate *modificatia violetă* a fosforului, impurificată cu *fosforul stacojiu*. (Fosforul violet are o structură cristalină romboedrică, iar fosforul stacojiu este amorf.)

Fosforul roșu sublimează la 416°C la presiune atmosferică. El se topește la 589,5°C, când presiunea lui de vapori este 43,1 at. Lichidul este incolor, ca și cel rezultat la topirea fosforului alb.

La temperatura obișnuită, fosforul roșu nu are miros și nu manifestă fenomenul de luminiscentă. Este însă oxidat de acidul azotic la acid fosforic.

Fosforul negru. Se mai cunoaște și altă modificare alotropică a fosforului. Astfel, supus unei presiuni foarte înalte (12000 at) și încălzit la 200°C, fosforul alb trece în *fosfor negru*. În comportare, acesta se aseamănă cu fosforul roșu ; este dur, casant și insolubil în sulfură de carbon, dar este mai reactiv și conduce curentul electric. Structura lui este asemănătoare grafitului.

Proprietățile modificărilor alotropice colorate ale fosforului se datoresc structurii lor macromoleculare.

Întrebuințări. Fosforul alb fiind otrăvitor are puține întrebuințări ; în cantități reduse este folosit la prepararea unor antidăunători (pentru stîrpirea șobolanilor și a șoarecilor). În metalurgie este întrebuințat pentru prepararea unor aliaje de fier, cupru sau staniu. În timp de război fosforul

a fost întrebuințat la fabricarea bombelor incendiare sau pentru umplerea proiectilelor de artilerie.

Fosforul roșu are aproape aceleași întrebuințări ca și fosforul alb; mari cantități sînt folosite la fabricarea chibriturilor.

COMBINAȚIILE FOSFORULUI

Atomul de fosfor are cinci electroni pe stratul electronic exterior. De aceea, în combinațiile cu hidrogenul și metalele, fosforul are numărul de oxidare trei, pe cînd în combinațiile cu oxigenul, numărul lui de oxidare maxim este cinci.

Diferitele numere de oxidare pe care le poate manifesta fosforul în combinațiile sale sînt următoarele:

Numărul de ox'dare	+5	+3	+1	0	-2	-3
Exemple de combinații	P_2O_5 H_3PO_4	P_2O_3 H_3PO_3	— H_3PO_2	P_4 —	P_2H_4 —	PH_3 —

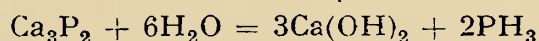
Fosforul este mai puțin electronegativ decît azotul.

COMBINAȚIILE FOSFORULUI CU HIDROGENUL

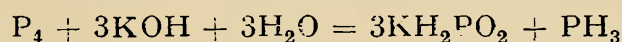
Fosforul formează cu hidrogenul două combinații: *fosfina*, PH_3 , și *difosfina*, P_2H_4 .

Fosfina, adică hidrogenul fosforat gazos, este un gaz cu miros de usturoi. La aer se aprinde de la sine din cauza conținutului său în difosfină, un lichid foarte inflamabil cu care se găsește totdeauna în amestec; în stare pură nu se aprinde decît la temperaturi peste 150°C .

Fosfina se obține prin descompunerea fosfurii de calciu cu apă:



sau prin reacția dintre fosforul alb cu o soluție concentrată de hidroxid alealin:



Fosfina este foarte toxică.

Săruri de fosfoniu. După cum amoniacul poate reacționa cu acidul clorhidric formînd clorura de amoniu, NH_4Cl , tot așa și fosfina poate reacționa cu acidul clorhidric formînd un compus cu formula PH_4Cl , care a fost numit *clorură de fosfoniu*.

Se mai cunosc și alte săruri de fosfoniu, de exemplu iodura de fosfoniu, PH_4J , sau bromura de fosfoniu, PH_4Br . Sărurile de fosfoniu sînt

mai puțin stabile decît sărurile de amoniu. Ele reacționează cu apa formînd fosfina :

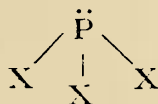


De aceea, hidroliza iodurii de fosfoniu în soluție alcalină este o metodă de a prepara fosfina pură.

COMBINAȚIILE FOSFORULUI CU HALOGENII

Compușii binari ai fosforului cu halogenii sînt de obicei tri- și pentahalogenuri (tetrahalogenurile sînt mai puțin cunoscute).

Trihalogenurile de fosfor, PX_3 , se obțin prin reacția directă între fosfor și halogeni în condiții controlate, pentru a nu se forma alte halogenuri. Trihalogenurile au structură de piramidă cu atomul de fosfor în vîrf :

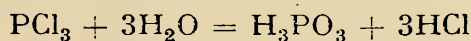


Datorită perechii de electroni neparticipanți ai atomului de fosfor, trihalogenurile au caracter nesaturat. Ele reacționează cu halogenii formînd *pentahalogenuri*, PX_5 ; cu oxigenul formează *oxihalogenuri*, POX_3 .

Dintre trihalogenuri, mai importantă este *triclorura de fosfor*, PCl_3 , care rezultă din combinarea fosforului alb cu clorul :



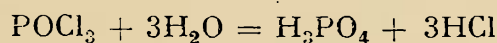
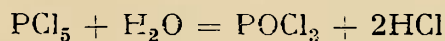
Este un lichid incolor, cu miros sufocant și efect lacrimogen. Hidrolizează cu ușurință formînd acid clorhidric și acid fosforos :



din care cauză fumează la aer.

Pentahalogenurile de fosfor, PX_5 , sînt mai puțin stabile decît trihalogenurile respective, cea mai stabilă fiind pentafluorura de fosfor, PF_5 ; pentaiodura nu se cunoaște.

Pentaclorura de fosfor, PCl_5 , este o substanță solidă care hidrolizează ușor formînd, în prima etapă, oxiclorură de fosfor, care în a doua etapă trece în acid fosforic :



Și pentaclorura de fosfor fumează la aer (din cauza formării acidului clorhidric).

COMBINATIILE FOSFORULUI CU OXIGENUL

OXIZII FOSFORULUI

Fosforul formează oxizi cu compoziția moleculară: P_4O_6 , numit *trioxid de fosfor*; P_4O_{10} , numit *pentoxid de fosfor*; $(PO_2)_n$, numit *tetroxid de fosfor* (și PO_3 sau P_2O_6 , care este un peroxid). Oxizii P_4O_6 și P_4O_{10} sînt anhidridele acizilor fosforos, H_3PO_3 , și fosforic, H_3PO_4 .—

Trioxidul de fosfor, P_4O_6 , rezultă prin oxidarea controlată a fosforului alb. Deși în mod curent formulat ca monomer și numit trioxid, atribuindu-i-se formula P_2O_3 , oxidul este în realitate un dimer. Se prezintă ca o masă cristalină, de culoare albă, care se topește la $23,8^\circ C$ și fierbe la $173^\circ C$; este volatil. La aer se oxidează cu manifestare de luminescență trecînd în pentoxid de fosfor.

Trioxidul de fosfor este transformat de apa rece în acid fosforos, H_3PO_3 , dar reacționează violent cu apa fierbinte trecînd în fosfină, PH_3 , și acid fosforic, H_3PO_4 . Reacționează cu clorul și bromul, iar cu sulful la peste $150^\circ C$. Cu acidul clorhidric trece în triclorură de fosfor și acid fosforos.

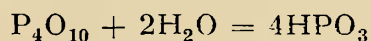
Trioxidul de fosfor este foarte toxic.

Pentoxidul de fosfor, P_4O_{10} , este produsul de oxidare completă a fosforului în aer sau oxigen. El este o substanță albă, cristalină, care sublimază la $358,9^\circ C$. Încălzit sub presiune la temperaturi mai înalte, devine sticlos-amorf.

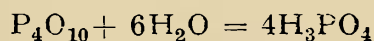
Deși numit în mod obișnuit pentoxid de fosfor și formulat ca monomer, P_2O_5 , determinările de structură (prin metoda difracției electronilor) au stabilit că acest oxid este un dimer, P_4O_{10} .

Pentoxidul de fosfor reacționează cu apa cu multă energie și dezvoltare de căldură (35 kcal/mol).

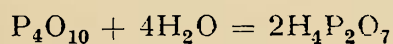
După cantitatea de apă cu care se combină, pentoxidul de fosfor formează la rece, acidul metafosforic, HPO_3 :



iar la cald, acidul ortofosforic, H_3PO_4 :



și, eventual, acidul pirofosforic, $H_4P_2O_7$:



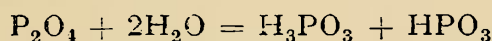
Pentoxidul de fosfor fiind higroscopic, nu trebuie ținut în aer umed.

Din cauza reactivității sale mari cu apa, pentoxidul de fosfor este un deosebit de bun agent de uscare și deshidratare.

Prin topirea pentoxidului de fosfor cu oxizi bazici rezultă săruri de tipuri diferite, după condițiile experimentale.

Tetroxidul de fosfor, cu formula atribuită P_2O_4 , este în realitate un bioxid de fosfor polimer $(PO_2)_n$. Se prezintă în stare cristalină și, peste

180°C, sublimează. Deși formal este anhidrida acidului hipofosforic, $H_4P_2O_6$, cu apa nu formează acest acid, ci un amestec de acid metafosforic și acid fosforos :



Se consideră un oxid mixt al fosforului trivalent și al fosforului pentavalent.

OXOACIZII FOSFORULUI

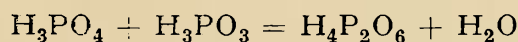
Fosforul formează mai mulți oxoacizi (de la care derivă o serie de fosfați) :

H_3PO_2 — acid hipofosforos	$M^I PO_2 H_2$ — hipofosfit
HPO_2 — acid metafosforos	$M^I PO_2$ — metafosfit
$H_4P_2O_5$ — acid pirofosforos	$M_2^I P_2 O_5 H_2$ — pirofosfit
H_3PO_3 — acid ortofosforos (fosforos)	$M_2^I PO_3 H$ — ortofosfit
$H_4P_2O_6$ — acid hipofosforic	$M_4^I P_2 O_6$ — hipofosfat
HPO_3 — acid metafosforic	$M^I PO_3$ — metafosfat
$H_5P_3O_{10}$ — acid trifosforic (tripolifosforic)	$M_5^I P_3 O_{10}$ — tripolifosfat
$H_4P_2O_7$ — acid pirofosforic	$M_4^I P_2 O_7$ — pirofosfat
H_3PO_4 — acid ortofosforic	$M_3^I PO_4$ — ortofosfat
H_3PO_5 — acid peroxomonofosforic	$M_3^I PO_5$ — peroxomonofosfat
$H_4P_2O_8$ — acid peroxodifosforic	$M_4^I P_2 O_8$ — peroxodifosfat

Pentoxidului de fosfor, P_4O_{10} , îi corespunde *acidul fosforic (ortofosforic)* H_3PO_4 . De la acesta, prin eliminare parțială de molecule de apă între două molecule de acid (condensare) derivă mai mulți acizi condensati, dintre care mai importanți sînt *acidul pirofosforic*, $H_4P_2O_7$, și acizii *metafosforici*, $(HPO_3)_n$, unde $n = 3, 4, 5, 6$. Ei derivă de la fosforul cu numărul de oxidare +5.

Trioxidului de fosfor, P_4O_6 , îi corespunde *acidul fosforos*, H_3PO_3 , de la care derivă ca acizi condensati : *acidul pirofosforos*, $H_4P_2O_5$, și *acidul metafosforos*, HPO_2 . În acești compuși, fosforul are numărul de oxidare +3.

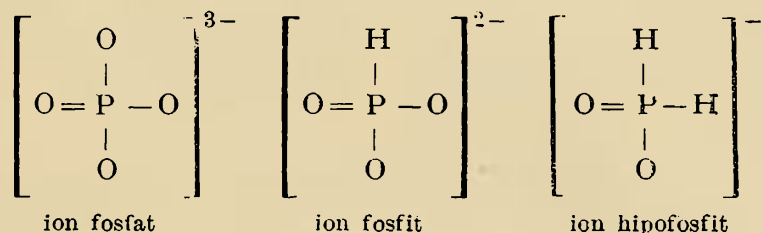
Un număr intermediar de oxidare (+4) prezintă fosforul în *acidul hipofosforic*, $H_4P_2O_6$; acesta poate fi considerat rezultat prin condensarea unei molecule de acid fosforic cu o moleculă de acid fosforos :



(Aceasta nu este însă o metodă de obținere a acestui acid.)

De la acidul fosforic mai derivă și doi peroxoacizi : *acidul peroxomonofosforic*, H_3PO_5 , și *acidul peroxodifosforic*, $H_4P_2O_8$, rezultați prin înlocuirea unei grupe — OH din acidul pirofosforic, cu o grupă — O—OH (peroxo).

În acizii oxigenați, fosforul are numărul de coordinație patru. Toți oxoacizii fosforului au legături P—OH în care atomul de hidrogen este ionizabil; atomii de hidrogen în legături P—H nu sînt ionizați. Așa se poate explica de ce acidul fosforos, care conține un atom de hidrogen legat de atomul de fosfor, ca și atomii de oxigen, este un acid bibazic, deși conține trei atomi de hidrogen în moleculă, iar acidul hipofosforos, care conține doi atomi de hidrogen legați de atomul de fosfor, este un acid monobazic, deși conține trei atomi de hidrogen în moleculă :

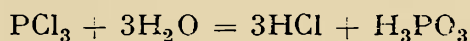


Acizii fosforici condensați fiind rezultați prin eliminarea unei molecule de apă între două grupe OH, conțin doi atomi de fosfor uniți printr-un atom de oxigen.

Dintre oxoacizii fosforului se menționează acidul fosforos și, îndeosebi, acidul fosforic.

ACIDUL FOSFOROS, H_3PO_3

Acidul fosforos se formează, după cum s-a arătat, prin acțiunea apei asupra trioxidului de fosfor. Mai ușor se obține prin hidroliza triclorurii de fosfor la rece :



Este o substanță cristalină, incoloră, foarte solubilă în apă ; se topește la 74°C . Sub acțiunea căldurii suferă o reacție de oxido-reducere cu formare de acid fosforic și fosfină :



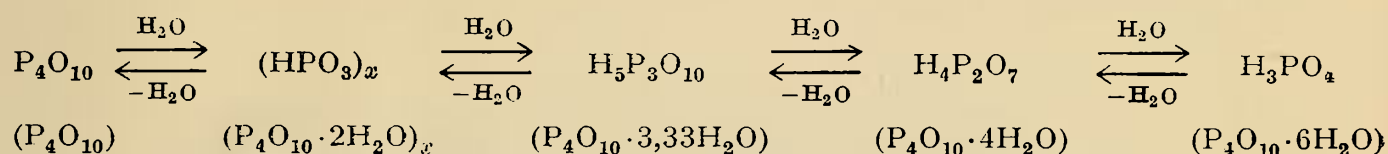
Acidul fosforos este un reducător destul de energetic ; astfel poate separa argintul din sărurile de argint.

Acidul fosforos este un acid de tărie medie ($K_1 = 10^{-2}$; $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$) ; fiind bibazic formează două tipuri de săruri : fosfiți primari, $\text{M}^1\text{H}_2\text{PO}_3$, și fosfiți secundari, M_2HPO_3 .

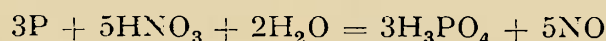
ACIDUL FOSFORIC, H_3PO_4

Acidul ortofosforic, numit pe scurt *acid fosforic*, se prepară prin tratarea cu apă, la cald, a pentoxidului de fosfor. (El se obține însă amestecat cu acid pirofosforic și acid metafosforic.)

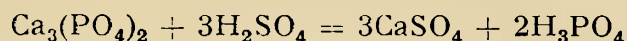
Rezultând prin hidratarea pentoxidului de fosfor, acidul ortofosforic, ca și ceilalți acizi fosforici, se găsesc între ei și față de anhidrida fosforică ca termenii următoarei scheme de hidratare-deshidratare :



În stare pură, acidul fosforic se obține prin oxidarea fosforului cu acid azotic :



În *industrie*, se prepară prin acțiunea acidului sulfuric asupra fosfatului tricalcic, provenit fie din minerale, fie din făină de oase :



Operația se face amestecând fosfatul tricalcic cu acid sulfuric de concentrație 1 : 3, în vase speciale de amestecare, de unde masa obținută este trecută în filtre-prese (ghipsul rămas în filtru poate fi întrebuințat drept îngrășământ, deoarece mai conține mici cantități de fosfați). Acidul fosforic obținut se concentrează pînă cînd devine ca un sirop, formă în care este adus în consum. Acest produs nu este acid ortofosforic pur, ci conține și acid pirofosforic. El poate fi cristalizat prin răcire energetică.

La noi în țară se fabrică acid fosforic la Combinatele de îngrășăminte chimice de la Valea Călugărească și Turnu Măgurele folosind ca materii prime apatite și acid sulfuric.

Acidul fosforic cristalizează în cristale rombice, deliquescente, care se topesc la $42,3^\circ\text{C}$; este solubil în orice proporție în apă. Este un acid tribazic de tărie medie : ($K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 8,0 \cdot 10^{-8}$; $K_3 \approx 4 \cdot 10^{-13}$).

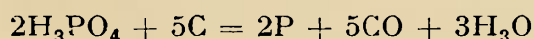
Așa-numiții *acizi fosforici tari*, adică cei care conțin mai mult P_2O_5 decît corespunde acidului orto (peste 72,4%), sînt amestecuri de acizi condensați.

Prin încălzire la $200-300^\circ\text{C}$, acidul fosforic trece complet în acid pirofosforic :



o masă albă sticloasă, foarte solubilă în apă. Prin încălzire mai înaintată trece în acid metafosforic, $(\text{HPO}_3)_n$, cu aspect sticlos, deliquescent și solubil în apă (*acid fosforic glacial*).

Acidul ortofosforic este redus de cărbune la temperatură înaltă :



Acidul fosforic se întrebuințează în industria chimică pentru fabricarea unor îngrășăminte și produse și ca stabilizant pentru apa oxigenată; în industria farmaceutică, pentru diferite medicamente și limonade; în industria ceramică fină, pentru smălțuit; în industria textilă, ca mordant la imprimarea și colorarea țesăturilor; în stomatologie, pentru chituri de plombe, etc.

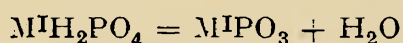
Deoarece fierul tratat cu o soluție de acid fosforic este protejat contra ruginii prin stratul de fosfat de fier format la suprafață, acidul fosforic este întrebuințat la procedeul de „fosfatare“ (sau „parkerizare“).

Sărurile acidului fosforic. *Fosfații* (sărurile acidului fosforic) sînt produse foarte importante. Acidul fosforic fiind un acid tribazic, formează trei tipuri de săruri :

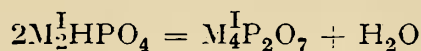
- fosfații biacizi, numiți și fosfați primari, $M^I H_2 PO_4$;
- fosfații monoacizi, numiți și fosfați secundari, $M^I HPO_4$;
- fosfații neutri, numiți și fosfați terțiari, $M^I_3 PO_4$.

Fosfații se comportă diferit la încălzire :

- fosfații primari, prin încălzire, pierd apă și trec în metafosfați :



- fosfații secundari pierd apă și trec în pirofosfați :

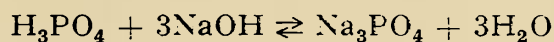


- iar fosfații terțiari rămîn neschimbați.

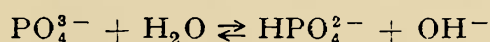
Toți fosfații alcalini sînt solubili în apă ; dintre ceilalți fosfați, numai fosfații primari sînt solubili în apă.

Fosfații alcalini se obțin tratînd, în cantități corespunzătoare, acidul fosforic cu soluții de hidroxizi sau carbonați alcalini. Fosfații insolubili se obțin din fosfați solubili prin reacții de dublu schimb.

Dintre fosfații de sodiu, *fosfatul trisodic*, $Na_3 PO_4 \cdot 12 H_2 O$, are importanță tehnică. El se obține tratînd acidul fosforic cu un exces de hidroxid de sodiu, pentru a deplasa cît mai mult spre dreapta echilibrul reacției :

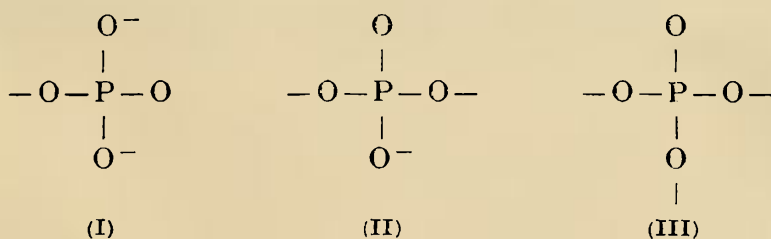


Fosfatul trisodic hidrolizează puternic; soluția avînd caracter alcalin :



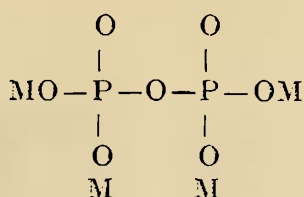
Este o sare cristalină, albă, folosită pentru dedurizarea apelor, ca praf de spălat etc.

Fosfații condensati conțin mai mulți atomi de fosfor și au legături $P-O-P$. În structura lor s-au identificat unități de tipul :

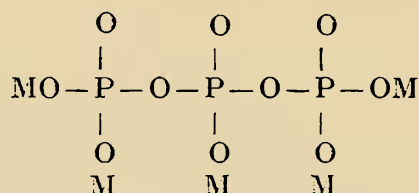


după poziția lor în moleculă : finală (I), intermediară (II) și de ramificație (III). Aceste unități pot fi incluse în : a) lanțuri (polifosfați) conținînd 2—10 atomi de fosfor sau b) cicluri (metafosfați) conținînd 3—7 sau mai mulți atomi de fosfor.

Polifosfații liniari sînt săruri ale anionilor cu formula generală $[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$ ca, de exemplu, dipolifosfații (pirofosfații), $M_4^I P_2O_7$, sau tripolifosfații, $M_5^I P_3O_{10}$:

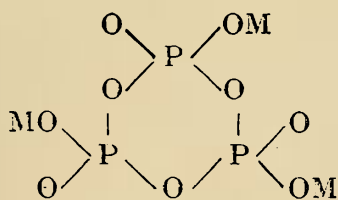


dipolifosfat

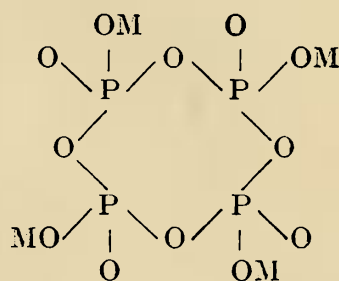


tripolifosfat

Polifosfații ciclici sînt săruri ale anionilor cu formula generală $[P_nO_{3n}]^{n-}$ ca, de exemplu, trimetafosfații, $M_3^I P_3O_9$, sau tetrametafosfații, $M_4^I P_4O_{12}$:



trimetafosfat



tetrametafosfat

Fosfații condensati se prepară de obicei prin deshidratarea ortofosfaților în diferite condiții de temperatură, prin hidratarea unor specii deshidratate etc. Ei formează cu multe metale combinații complexe solubile. Unii polifosfați liniari, cum este tripolifosfatul de sodiu, se folosesc în industrie pentru dedurizarea apelor, ca materie primă la fabricarea unor detergenți și ca agenți de flotație în industria minieră. Polifosfații de sodiu și cei de amoniu folosesc drept îngrășăminte.

Pentru obținerea tripolifosfatului de sodiu, la noi în țară s-a realizat o instalație modernă la Uzinele de îngrășăminte chimice Valea Călugărească.

IMPORTANȚA FOSFORULUI ÎN NATURĂ

Fosforul, ca și azotul, urmează în natură un circuit închis. El se găsește în pământ ca fosfați, fie naturali, fie introduși ca îngrășăminte. Din pământ el trece în plante, fiind un component al proteinelor.

Animalele se hrănesc cu plante și asimilează fosforul, care intră în compoziția oaselor, creierului și nervilor. Prin moartea animalelor, fosforul se întoarce în pământ, închizînd astfel circuitul fosforului în natură.

Fosforul din pământ fiind continuu consumat de plante, cu timpul se împuținează; de aceea este nevoie ca pământul să fie din cînd în cînd amendat cu produse cu fosfor. Valoarea îngrășămintelor cu fosfor se apreciază după conținutul în P_2O_5 .

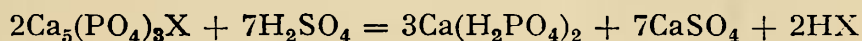
Dintre toți fosfații din natură, mai important este fosfatul tricalcic, $Ca_3(PO_4)_2$, care, prin fosforul pe care îl conține, are un rol însemnat la hrănirea plantelor. Cum plantele nu pot asimila direct fosfatul tricalcic, acesta fiind greu solubil în apă, rădăcinile plantelor secretă substanțe acide, care transformă fosfatul tricalcic în fosfat monocalcic, care este solubil. Este un fel de

mistuire, comparabilă cu digestia la animale. Deoarece, însă, plantele nu pot da totdeauna suficiente secreții acide care să producă această transformare, fosfatul tricalcic, natural sau cel din oase, înainte de a fi folosit ca îngrășămint, trebuie trecut în fosfat monocalcic.

Îngrășămintele cu fosfor. Din punct de vedere chimic — tehnologic, îngrășămintele cu fosfor se clasifică în : îngrășămintele simple și îngrășămintele compuse.

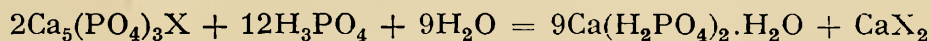
Îngrășămintele simple au în compoziția lor un singur element nutritiv, — fosforul. Ele se obțin prin atacul fosfaților naturali pe diferite căi. Fosfații naturali folosiți în acest scop sînt săruri de calciu ale acidului ortofosforic, de care se mai leagă un anion, de obicei monovalent (F^- , Cl^- , OH^-). Combinațiile chimice respective, care fac parte din clasa apatitelor, pot fi reprezentate prin formula generală $Ca_5(PO_4)_3X$. Transformarea fosfatului tricalcic, neasimilabil pentru plante, în fosfat monocalcic se face prin tratarea materiei prime cu acizi.

Cînd solubilizarea se face cu acid sulfuric :



se obține un produs cunoscut sub numele de *superfosfat simplu*. În realitate are o compoziție mult mai complexă, conținînd pe lîngă ghips, rezultat din reacție, apatit nereacționat, mici cantități de acid fosforic liber, diferiți compuși cu fier, aluminiu, magneziu, care pot altera solubilitatea superfosfatului prin formare de fosfați insolubili etc. Conținutul în P_2O_5 asimilabil din superfosfat este 16—18%.

Dacă atacul fosfaților naturali se face cu acid fosforic :



se obține așa-numitul *superfosfat concentrat* sau *superfosfat triplu*. El conține 46—50% P_2O_5 și este format, practic, numai din fosfat monocalcic.

Uneori fosfații naturali se solubilizează și cu acid clorhidric sau acid azotic.

Tot îngrășămintele simple de fosfor sînt și *termofosfații*, care se obțin printr-o acțiune termică asupra fosfaților naturali, cu adaosuri de produse care modifică structura apatitică transformîndu-i în produse mai solubile; de exemplu cu silicați de magneziu rezultă *termofosfați magnezieni*; cu săruri alcaline (carbonat de sodiu, sulfat de sodiu sau de potasiu etc.) rezultă *termofosfați alcalini*.

Un important îngrășămint cu fosfor este și *zgura Thomas*, care rezultă în cuptoarele de la fabricarea oțelului; ea este însă mai greu asimilabilă pentru plante decît superfosfații.

Îngrășămintele compuse conțin, pe lîngă fosfor, cel puțin încă un element nutritiv, fie legat chimic, fie în amestec. Se deosebesc două tipuri de astfel de îngrășămintele : *îngrășămintele complexe* și *îngrășămintele mixte*.

Îngrășămintele complexe se obțin de obicei printr-un proces chimic, ca de exemplu prin atacul fosfaților naturali cu : acid azotic (cu sau fără adaos de CO_2), amestec de acid azotic și acid sulfuric, amestec de acid azotic și acid fosforic etc. *Îngrășămintele complexe* sînt de tip *nitrofos* sau *nitrofoska*. Există și *îngrășăminte* de tipul *fosfați de amoniu*, care se fabrică din acid fosforic și amoniac.

Avantajele oferite de *îngrășămintele complexe* sînt atît faptul că conțin mai multe elemente nutritive, cît și concentrația mai mare în substanța activă (la cele de tip *nitrofos*, concentrația în substanța activă este 28—42%, iar la cele de tip *fosfați de amoniu*, concentrația în substanța activă este 59—66%).

Îngrășămintele mixte se obțin de obicei printr-un proces mecanic de amestecare a unor *îngrășăminte* simple sau complexe conținînd diferite elemente nutritive. Ele pot fi de tipul NP, NPK, NPKMg etc. Tot *îngrășămint* mixt este considerat și *superfosfatul amonizat*, care conține, pe lîngă fosfor, 2,5—3% azot, obținut prin neutralizarea acidității libere a *superfosfatului* cu amoniac, cum și din reacția între fosfatul monocalcic și amoniac, cînd rezultă fosfat bicalcic și fosfat monoamoniacal :



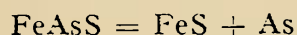
Industria de *îngrășăminte* cu fosfor din țara noastră a marcat o dezvoltare rapidă, fiind asigurată de producția Uzinei de *superfosfat* și acid sulfuric Năvodari, Uzina de *îngrășăminte* chimice Valea Călugărească, Combinatul chimic de la Tîrnăveni și, pentru *îngrășăminte mixte*, Uzina de *îngrășăminte mixte* de la Tr. Măgurele.

ARSENUL, As

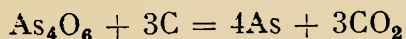
Arsenul este un element destul de rar răspîndit în natură. Se găsește cîte odată în stare nativă. De obicei este combinat cu sulful sub formă de sulfuri : *realgar*, As_4S_4 , sau *auripigment*, As_2S_3 , de arsenuri : *smaltina*, CoAs_2 , *nichelina*, Ni_2As_2 , dar mai ales sub formă de amestecuri izomorfe de sulfuri și arsenuri, adică sulfoarseniuri : *mispichel*, FeAsS , *cobaltină*, CoAsS etc. Pirită conține mai totdeauna mici cantități de arsen.

Arsenul se mai găsește în cantități foarte mici sub formă de oxid, ca As_2O_3 , *arsenolitul*.

Arsenul se extrage din sulfoarseniuri prin încălzire în absența aerului. El se volatilizează și sublimează pe pereții superiori ai cuptorului :



De asemenea se obține prin reducerea trioxidului de arsen cu cărbune :



Arsenul se prezintă în mai multe stări alotropice. Modificația obișnuită este *arsenul metalic* sau *cenușiu*, cristalizat în sistemul hexagonal ;

el conduce curentul electric. Arsenul metalic este casant, sublimează pe la 633°C , vaporii fiind formați din molecule tetraatomice (ca și la fosfor), care la $1\,700^{\circ}\text{C}$ devin biatomice. Arsenul se topește (sub presiune de 36 At) la 817°C ; vaporii de arsen sînt incolori. Prin răcirea bruscă a vaporilor în aer lichid se obține *arsenul galben*, care este moale ca ceara și cristalizat în sistemul cubic; el nu este bun conducător de electricitate și de căldură și este solubil în sulfură de carbon. În acest dizolvant, molecula lui este tetraatomică. Are proprietăți reducătoare ca și fosforul alb. Arsenul galben este nestabil; cu timpul, și mai ales sub acțiunea luminii, se transformă în arsen cenușiu metalic.

La trecerea arsenului galben în arsen metalic apare deseori o altă modificare alotropică a arsenului, și anume *arsenul negru*. Sub această modificare se separă arsenul cînd rezultă prin descompunerea termică a hidrogenului arseniat. Arsenul negru este sticlos, amorf. Se pare că este o formă fin divizată de arsen cenușiu.

Prin încălzire, arsenul arde cu flacără albastră răspîndind un miros caracteristic de usturoi; rezultă As_2O_3 . Sub formă de pulbere, arde în clor cu flacără albă, dînd clorura de arsen, AsCl_3 .

Acidul azotic și apa regală oxidează arsenul în acid arsenic (analog fosforului). Acidul sulfuric concentrat, ca și soluțiile alcaline, îl transformă la cald în acid arsenios.

Arsenul intră în compoziția multor aliaje (le face mai fărîmicioase), asemănîndu-se prin aceasta cu fosforul și antimoniul. Dintre aliajele cu arsen, mai importante sînt cele de plumb, întrebuintate pentru alice, litere tipografice etc.

COMBINAȚIILE ARSENULUI

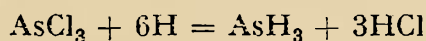
Arsenul poate forma combinații atît cu hidrogenul, cînd are numărul de oxidare -3 , cît și cu oxigenul, cînd are numărul de oxidare $+3$ sau $+5$:

Număr de oxidare	+5	+3	0	-3
Exemple de combinații	As_2O_5 H_3AsO_4	As_2O_3 H_3AsO_3	As	AsH_3

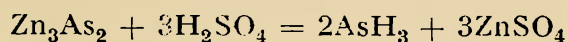
Toate combinațiile arsenului sînt toxice; pe aceasta se bazează folosirea lor ca antidăunători.

COMBINAȚIILE ARSENULUI CU HIDROGENUL

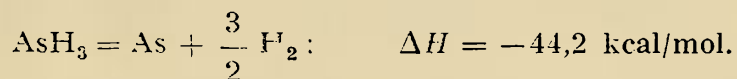
Hidrogenul arseniat, AsH_3 , numit și *arsină* (monoarsină), se obține prin acțiunea hidrogenului asupra unei combinații solubile de arsen:



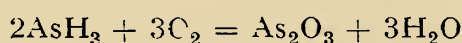
Pentru obținerea de cantități mai mari de hidrogen arseniat se tratează o arseniură metalică cu un acid; de exemplu arseniura de zinc cu acid sulfuric diluat :



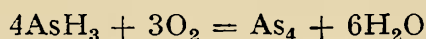
Hidrogenul arseniat este un gaz incolor, cu miros de usturoi, puțin solubil în apă. Sub acțiunea căldurii se descompune :



Arde cu flacără albastruie, formînd anhidridă arsenioasă, As_2O_3 , sub forma unui fum alb :



Dacă arderea nu este completă, oxidarea se oprește la arsen :

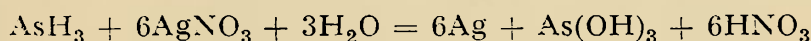


care se depune ca o oglindă, de culoare brună-neagră. Această reacție folosește la identificarea combinațiilor arsenului.

Pentru aceasta, la 2—3 ml soluție de anhidridă arsenioasă (acid arsenios) sau de altă combinație solubilă de arsen, conținuți într-o eprubetă, se adaugă cîteva mililitri acid clorhidric și 1—2 granule de zinc. Eprubeta se închide cu un dop de plută străbătut de un tub de sticlă efilat în capătul exterior și se încălzește.

Dacă se aprinde hidrogenul arseniat la vârful tubului și în flacără se ține fundul unei capsule reci de porțelan, pe porțelan se formează o pată neagră, strălucitoare, de arsen.

Hidrogenul arseniat are putere reducătoare; de exemplu, reduce azotatul de argint, în soluție, la argint ;

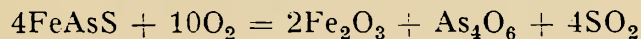


Hidrogenul arseniat este foarte otrăvitor. (De aceea trebuie o atenție deosebită cînd se prepară.) O atmosferă cu 50 mg AsH_3 la 1 m³ aer este mortală după 30—60 min de respirație.

COMBINAȚIILE ARSENULUI CU OXIGENUL

Arsenul formează doi oxizi : trioxidul de arsen, As_4O_6 , și pentoxidul de arsen, care sînt anhidride acide.

Trioxidul de arseniu, As_4O_6 sau *anhidrida arsenioasă*, cunoscut sub numele de *șoricioaică*, se prepară din mispichel, prin prăjire :



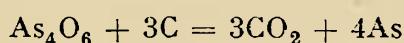
Se obține și ca produs secundar la prăjirea piritelor care conțin arsen. El este apoi rafinat prin sublimare în retorte de fontă, unde se depune sub formă de cele trei modificații alotropice : în părțile cele mai calde,

ca o masă sticloasă translucidă, în părțile mai puțin calde, sub formă de cristale prismatice și, unde temperatura este și mai scăzută, sub formă de cristale octaedrice.

Trioxidul de arsen este o substanță incoloră, fără miros și volatilă. Este puțin solubilă în apă (2,1 g în 100 ml apă, la 25°C); soluția are un gust slab dulceag, metalic.

Pînă la 800°C, molecula lui are compoziția As_4O_6 , analogă cu P_4O_6 ; abia peste 1 800°C, molecula are compoziția As_2O_3 .

Trioxidul de arsen poate fi ușor redus la arsen metalic. Astfel, dacă se încălzește într-un tub de sticlă un amestec de anhidridă arsenioasă și pulbere de cărbune, pe partea mai rece a peretelui se formează un inel negru de arsen (oglindea de arsen):



Hidrogenul în stare născîndă reduce trioxidul de arsen, în soluție acidă, la hidrogen arseniat, AsH_3 .

Acidul azotic, apa de clor, apa de brom, permanganatul de potasiu etc. oxidează trioxidul de arsen la acid arsenic, H_3AsO_4 .

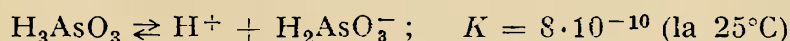
Trioxidul de arsen este o otravă foarte puternică; în cantități de 0,1 g poate fi mortală dacă pătrunde în stomac și nu este îndepărtată de îndată. În cantități foarte mici se întrebuintează totuși în medicină ca întăritor al organismului și în tratarea diferitelor boli.

Trioxidul de arsen este întrebuintat pentru prepararea insecticidelor, la stîrpirea șoarecilor (de unde și numele de șoricioaică); hîrtia otrăvitoare contra muștelor este impregnată într-o soluție de zahăr și anhidridă arsenioasă; cu vopsele de arsen se vopsește fundul corăbiilor pentru a nu fi atacate de animale marine. Trioxidul de arsen se mai întrebuintează la prepararea unor culori (pentru smalțuri și glazuri) și în medicină.

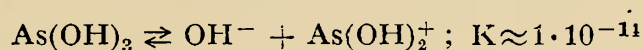
Pentoxidul de arsen sau *anhidrida arsenică* nu se obține prin încălzirea elementului sau trioxidului în aer, ci numai prin oxidare cu un agent puternic oxidant, ca de exemplu acidul azotic, sau prin deshidratarea acidului arsenic. Nu se cunoaște formula lui moleculară. Vaporii săi sînt complet disociați în trioxid de arsen și oxigen.

Pentoxidul de arsen este o substanță albă, sticloasă, delicvescentă; cu apă formează acidul arsenic.

Acidul arsenios, H_3AsO_3 , nu se cunoaște în stare liberă, ci numai sub formă de soluție, în echilibru cu produsele lui de disociație. El este un acid slab:



Uneori se comportă ca o bază slabă:

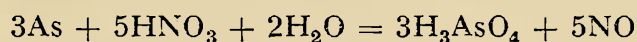


(Nu formează însă ioni As^{3+}). Prin urmare, acidul arsenios este un electro-lit amfoter sau un amfolit.

Sărurile acidului arsenios, *arseniții*, sînt insolubili în apă, cu excepția arseniților metalelor alcaline și a unor metale alcalino-pămîntoase. În soluție apoasă, arseniții alcalini, din cauza hidrolizei, au reacția bazică.

Cele mai multe săruri ale acidului arsenios corespund tipului M^IAsO_2 ; deci, ele nu derivă de la acidul ortoarsenios, H_3AsO_3 , ci de la acidul metaarsenios, $HAsO_2$.

Acidul arsenic, H_3AsO_4 , se prepară oxidînd arsenul sau anhidrida arsenioasă cu acid azotic concentrat:



El se dizolvă ușor în apă, dîndu-i un gust acru și metalic neplăcut; din soluție concentrată se separă sub formă de cristale incolore, cu compoziția $3H_3AsO_4 \cdot H_2O$, care pierde apa la încălzire sub $100^\circ C$ dînd, succesiv H_3AsO_4 , $H_4As_2O_7$, și, la $200^\circ C$, $HAsO_3$; la temperaturi mai înalte pierde toată apa și rezultă pentoxidul de arsen.

În soluție acidă, acidul arsenic are acțiune oxidantă (de exemplu față de sulfiți sau sulfuri), proprietate care îl deosebește de acidul fosforic.

Acidul arsenic atacă pielea și țesuturile organice; este însă mai puțin toxic decît trioxidul de arsen. Se întrebuițează ca antidăunător, în imprimăria textilă și ca materie primă pentru o serie întreagă de combinații organice importante (în medicină), cum și la prepararea unor coloranți.

Sărurile lui, *arsenații*, se aseamănă mult cu fosfații în ce privește compoziția și sînt în general izomorfi cu aceștia.

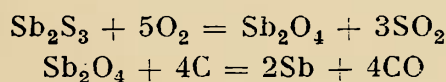
Dintre arsenati, mai important este arsenatul disodic, Na_2HAsO_4 , care se întrebuițează în medicină, și arsenatul de calciu, $Ca_3(AsO_4)_2$, care se întrebuițează în agricultură și pomicultură, ca insecticid.

ANTIMONIUL, Sb

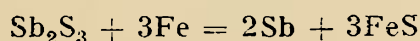
Antimoniul sau *stibiul* se găsește în natură mai rar în stare nativă, de obicei însă în combinații, mai ales sub formă de *stibină*, Sb_2S_3 , cristale prismatice aciculare, lungi pînă la 15—20 cm. Uneori se mai găsește sub formă de trioxid de antimoniu, Sb_2O_3 , *valentinitul*.

Una din cele mai bogate țări în antimoniu este China. La noi în țară, minereul de la Baia Sprie are un conținut de circa 40 % Sb.

Antimoniul se extrage de obicei din stibină. În acest scop, minereul este prăjit în curent de aer; tetroxidul de antimoniu rezultat este redus cu cărbune:



Acest procedeu se numește *procedeul prin prăjire și reducere*. Pentru minereuri de puritate înaintată este aplicat *procedeul prin precipitare* după care stibina este topită cu fier:



Antimoniul brut este apoi rafinat electrolitic.

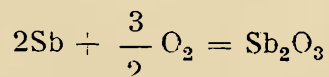
Antimoniul este un metal alb-argintiu cu luciu metalic. Are duritate medie (3 după scara lui Mohs). Fiind fărămicios, se poate pulveriza ușor. Este bun conducător de electricitate.

Ca și arsenul, antimoniu are mai multe stări alotropice. Obişnuit se găseşte *antimoniul cenuşiu* sau *metalic*, cristalizat în sistemul hexagonal.

Trecînd un curent de oxigen prin hidrogen antimoniat lichid, la -90°C , rezultă *antimoniul galben*. Acesta corespunde arsenului galben și fosforului alb. Este foarte nestabil; expus la lumina solară sau la ușoară încălzire trece în *antimoniul negru*. Acesta este mai activ decît antimoniu cenuşiu. La temperatură obişnuită se oxidează în aer, chiar cu aprindere.

Altă modificare alotropică a antimoniului este *antimoniul exploziv*, formă sub care se separă antimoniu la catod, la electroliza unei soluții de clorură de antimoniu. Prin încălzire sau lovire (sau zgîriere), antimoniu exploziv se transformă imediat în antimoniu cenuşiu.

Antimoniul nu se oxidează în aer liber și la temperatură obişnuită; în stare topită se oxidează însă ușor la trioxid de antimoniu :



Cu halogenii se combină energic. Astfel, dacă într-un vas de sticlă umplut cu clor se aruncă, cu atenție, cîte puțin antimoniu proaspăt mărunțit, antimoniu se aprinde în contact cu clorul arzînd cu flacără vie, iar vasul se umple cu un nor de fum alb de pentaclorură de antimoniu, SbCl_5 .

Antimoniul se combină și cu sulful, arsenul sau fosforul; cu unele metale formează aliaje.

Acidul azotic oxidează antimoniu la trioxid sau pentoxid de antimoniu, după concentrația acidului; cu acidul sulfuric concentrat la cald formează sulfat de antimoniu și se degajă bioxid de sulf. Antimoniul nu este atacat de acidul clorhidric.

Antimoniul este întrebuintat la fabricarea unui mare număr de aliaje, deoarece are proprietatea să mărească duritatea metalelor moi. Astfel, cu plumbul formează *plumbul antimonios*, *aliaje tipografice*, *compoziție pentru lagăre* (v. „Aliajele plumbului“) etc.

COMBINAȚIILE ANTIMONIULUI

În combinațiile sale, antimoniu, ca și arsenul, are numărul de oxidare trei și cinci. Întrucît combinațiile antimoniului cu număr superior de oxidare au tendință să treacă în combinații ale antimoniului cu număr de oxidare inferior, ele au caracter oxidant.

Combinațiile antimoniului sînt toxice. Cum sînt foarte puțin solubile, nu pot fi resorbite în intestin, ci cauzează vomitări.

COMBINAȚIILE ANTIMONIULUI CU HIDROGENUL

Hidrogenul antimoniat, SbH_3 , numit și *stibină*, se obține prin acțiunea hidrogenului asupra unor săruri de antimoniu. El este un gaz incolor,

cu miros neplăcut. Ca și hidrogenul arseniat, hidrogenul antimoniat prin descompunere termică depune o oglindă metalică, oglindă care poate fi obținută și prin aprinderea gazului și turtirea flăcării cu o capsulă de porțelan. (Spre deosebire de oglinda de arsen, oglinda de antimoniu este insolubilă într-o soluție de hipoclorit de sodiu.)

Hidrogenul antimoniat este foarte toxic.

COMBINAȚIILE ANTIMONIULUI CU OXIGENUL

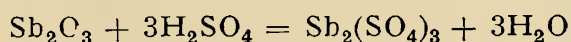
Antimoniul formează cu oxigenul trei oxizi : trioxidul, Sb_2O_3 , în care are numărul de oxidare +3 ; pentoxidul, Sb_2O_5 , în care are numărul de oxidare +5, și tetroxidul, Sb_2O_4 , un oxid mixt, în care antimoniul are numărul de oxidare o dată +3 și o dată +5.

Trioxidul de antimoniu, Sb_2O_3 , sau *anhidrida antimonioasă*, se găsește și în natură. În laborator, se poate prepara trecând un curent de aer peste antimoniu în pulbere, încălzit la roșu într-un tub de sticlă. În părțile reci ale tubului se depune trioxidul de antimoniu sub formă de ace albe, prismatice, strălucitoare („floarea de antimoniu“).

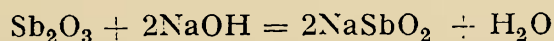
Trioxidul de antimoniu este greu solubil în apă. La încălzire se colorează în galben ; la răcire, culoarea albă revine. Densitatea de vapori corespunde formulei Sb_4O_6 , analog cu P_4O_6 sau As_4O_6 . În stare solidă este dimorf, prezentînd o modificare cubică sub 570°C și o modificare ortorombică peste această temperatură. Modificația cubică este alcătuită din grupe Sb_4O_6 , pe cînd modificația ortorombică este alcătuită din lanțuri.

Prin încălzire în curent de hidrogen sau prin calcinare cu cărbune, trioxidul de antimoniu este redus la metal.

Nu reacționează cu acidul sulfuric sau cu acidul azotic diluați ; cu acidul sulfuric concentrat sau cu acidul clorhidric formează sărurile respective :



Tratat cu hidroxizi alcalini formează antimonați(III) (numiți înainte *antimoniți*), M^1SbO_2 , de exemplu :



Prin urmare, are caracter amfoter. Cu tartratul acid de potasiu formează tartratul de antimoniu și potasiu, numit și *emetic*, o substanță care conține antimoniu sub forma unui complex, $\text{K}[\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6\text{Sb}(\text{OH}_2)] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Este una din cele mai vechi substanțe folosite în medicină.

Trioxidul de antimoniu este întrebuințat în pictură ca pigment alb, în industria ceramică pentru smalțuri opace și în industria textilă la imprimarea țesăturilor.

Hidroxidul derivat de la trioxidul de antimoniu nu are o compoziție bine definită, care să corespundă formulei $\text{Sb}(\text{OH})_3$. La preparare se obține sub formă de gel (trioxid de antimoniu hidratat) care cu timpul

trece în trioxid. Cu acizi formează săruri normale, SbX_3 , dar mai ales săruri bazice, și anume *săruri ale oxidului de antimoniu(III)*, SbOX (numite înainte *săruri de antimonil*), iar cu hidroxizi alcalini formează *antimonați* (III), M^1SbO_2 .

Pentoxidul de antimoniu, Sb_2O_5 , sau *anhidrida antimonică* se obține oxidând antimoniul cu acid azotic fumans.

Este o pulbere gălbuie, puțin solubilă în apă; deci are o comportare deosebită de a pentoxizilor de fosfor și arsen. Prin încălzire trece în tetroxid, Sb_2O_4 .

Acidul antimonie obișnuit, cunoscut numai în soluție, este un acid cu compoziția $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, *acidul hexahidroxoantimonie*.

Pînă nu de mult, prin acid antimonie se înțelegeau produse de precipitare cu conținut variabil de apă, obținute, de exemplu, prin hidroliza pentaclorurii de antimoniu. Aceștia sînt însă hidrați ai pentoxidului de antimoniu cu caracter de gel, în care Sb_2O_5 este legat de cantități variabile de apă (pentoxid de antimoniu hidratat).

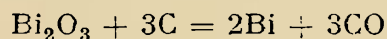
Acidul antimonie este un acid monobazic slab. Dintre sărurile lui, mai cunoscută este sarea de potasiu, $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, *hexahidroxoantimonatul de potasiu* (substanță careia i s-a atribuit greșit formula $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, adică de piroantimonat acid de potasiu). Este folosită în chimia analitică drept reactiv al sodiului.

BISMUTUL, Bi

Bismutul se găsește în natură în stare nativă sau sub formă de combinații, ca de exemplu *bismutina* (sulfura de bismut, Bi_2S_3).

Zăcămintele bogate de bismut se găsesc în Bolivia și Tasmania. Cantități mici de minereuri de bismut se găsesc la noi în țară la Băița Bihorului.

Bismutul se extrage fie din oxizi, prin reducere cu cărbuni :



fie din sulfuri, prin prăjire și reducere sau prin topire cu fier (precipitare).

Bismutul are aspectul unui metal alb-roșiatic, strălucitor; ca și antimoniul, topit și apoi răcit, cristalizează în romboedre. Prin răcire își mărește volumul; deci bismutul solid este mai ușor decît topitura lui. El conduce curentul electric cu atît mai bine, cu cît este mai rece. Bismutul este un metal casant, care se poate pulveriza ușor.

Este interesant de remarcat că bismutul fiind un element unitar (v. „Izotopii”) prezintă totuși o foarte slabă radioactivitate. Prin dezintegrare α trece în izotopul stabil al taliului ^{205}Tl . Timpul de înjumătățire este de $2,5 \cdot 10^{17}$ ani (deci de 50 milioane ori mai mare ca la uraniu).

Bismutul este stabil la temperatură obișnuită; la încălzire puternică arde cu flacără albăstruie formînd trioxidul de bismut, Bi_2O_3 . Cu clorul se combină energic. De asemenea se poate combina la cald cu cei-

lalți halogeni, cu sulfurul, seleniul, telurul. Cu apa nu reacționează la temperatura obișnuită.

Acidul sulfuric concentrat și acidul clorhidric îl atacă foarte puțin, deoarece la suprafața bismutului se formează imediat un strat protector de sare bazică (de exemplu clorura de bismut, BiOCl); la cald, acidul sulfuric concentrat, dar mai ales acidul azotic, îl atacă imediat.

În aliaje cu alte metale, bismutul le scade punctul de topire. De exemplu, un aliaj format din 37,5 % Bi, 45 % Pb, 10 % Sn, 7,5 % Cd se topește la 60°C, iar un aliaj format din 50 % Bi, 25 % Pb, 12,5 % Sn, 12,5 % Cd se topește la 71°C.

Bismutul fiind casant nu are întrebuințări tehnice ca atare, ci numai la prepararea unor aliaje. Aceste aliaje, ca și bismutul, își măresc volumul prin răcire.

COMBINAȚIILE BISMUTULUI

Bismutul formează combinații în care, obișnuit, are număr de oxidare +3; poate forma însă și combinații în care numărul de oxidare este +5, de exemplu în acidul bismutic, HBiO_3 , și, uneori, și +2.

Hidrogenul bismutat, BiH_3 , este foarte puțin stabil; se descompune la încălzire și, uneori, chiar la temperatura obișnuită. Ca și hidrogenul arseniat, și hidrogenul antimoniat formează prin reducere oglinda de bismut.

Trioxidul de bismut, Bi_2O_3 , combinație existentă și în natură sau obținută prin calcinarea azotatului, carbonatului sau hidroxidului de bismut, este o pulbere grea, gălbuie, folosită la fabricarea unor sticle speciale sau glazuri ceramice. El este singurul oxid stabil și mai bine cunoscut dintre toți oxizii bismutului. Spre deosebire de trioxidul de arsen sau de antimoniu, trioxidul de bismut are caracter bazic: reacționează cu acizii formînd săruri ale bismutului trivalent; nu reacționează cu bazele.

Hidroxidul de bismut, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, se separă sub formă de precipitat alb cînd se tratează soluția unei sări de bismut cu ioni hidroxid. Formează cu ușurință soluții coloidale. Cu acizi formează săruri; cu bazele nu reacționează. Prin încălzire la 100°C pierde apă și trece în $\text{BiO}(\text{OH})$.

Sărurile de bismut sînt incolore. Ele hidrolizează formînd săruri bazice, care au compoziția unor *săruri ale oxidului de bismut*, BiOX_3 (numite înainte *săruri de bismut*).

Dintre alte combinații ale bismutului se menționează *azotatul de bismut*, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, care se obține tratînd bismutul cu acid azotic, și *azotatul bazic de bismut* (*subnitratul de bismut*), BiONO_3 , folosit în medicină.

COMBINAȚII COMPLEXE

Combinațiile simple, care se formează — după teoria clasică a valenței — prin saturarea reciprocă a valențelor atomilor componenți, sînt considerate *combinații de ordinul întâi*. Exemple de asemenea combinații sînt : HCl , H_2O , NH_3 , cum și majoritatea combinațiilor organice. În afară de asemenea combinații se mai cunosc însă substanțe care par a fi formate din amestecuri stoechiometrice a două sau a mai multor combinații mai simple, fiecare din ele fiind capabilă de existență independentă.

Produsele interacțiunii combinațiilor de ordinul întâi sînt *combinații de ordin superior*, dacă formarea lor nu se face prin substituție. Exemple sînt așa-numitele săruri duble (cum sînt $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{KF}$, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ etc.) sau combinațiile moleculare (adică combinațiile de adiție) dintre sarea unui metal și una sau mai multe molecule neutre (cum sînt combinațiile rezultate prin adăugarea unor molecule de amoniac, adică amminele : $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ etc.).

Stabilitatea și proprietățile combinațiilor de ordin superior sînt foarte variabile. Unele dintre ele apar numai în rețele cristaline și se descompun în componente cînd rețelele se rup, de exemplu, prin dizolvare. Altele, însă, la dizolvare își mențin identitatea ca molecule sau ioni și, deci, pot fi recuperate din soluții. Se spune despre o substanță care este atît de puternic adăunată de altă substanță încît nu poate fi scindată, mai ales la dizolvare în apă, că este legată *complex*. În cazul în care o moleculă legată complex disociază în soluție apoasă, numai o componentă a ei disociază, cealaltă rămînînd legată complex, adică rezultă un *ion complex*. De exemplu, acidul clorhidric și amoniacul formează clorura de amoniu, NH_4Cl , care este o combinație de ordin superior. Molecula de NH_4Cl conține atomul de hidrogen din HCl foarte strîns legat de molecula NH_3 , iar în soluție apoasă disociază în ioni NH_4^+ și Cl^- ; ea este deci o combinație complexă. Tot așa, din adiția acidului fluorhidric, HF , la trifluorura de bor, BF_3 , rezultă acidul tetrafluoroboric, HBF_4 , a cărui moleculă conține molecula de HF , respectiv ionul F^- , legat

strîns de molecula BF_3 (în soluție disociază în ioni H^+ și BF_4^-); deci acidul tetrafluoroboric este un acid complex.

Mulți ioni metalici din săruri manifestă tendința de a adăuna molecule sau ioni, formînd ioni complecși. Astfel, dacă în soluția unei sări cuprice (de exemplu CuSO_4) se adaugă un exces de amoniac, soluția ia o culoare albastră, caracteristică ionului complex cuproamoniacal $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Prin evaporarea soluției cristalizează combinația complexă $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ (de obicei ca monohidrat). Tot așa, dacă peste precipitatul de clorură de argint, AgCl , se adaugă amoniac, se obține o soluție ce conține ionii complecși $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

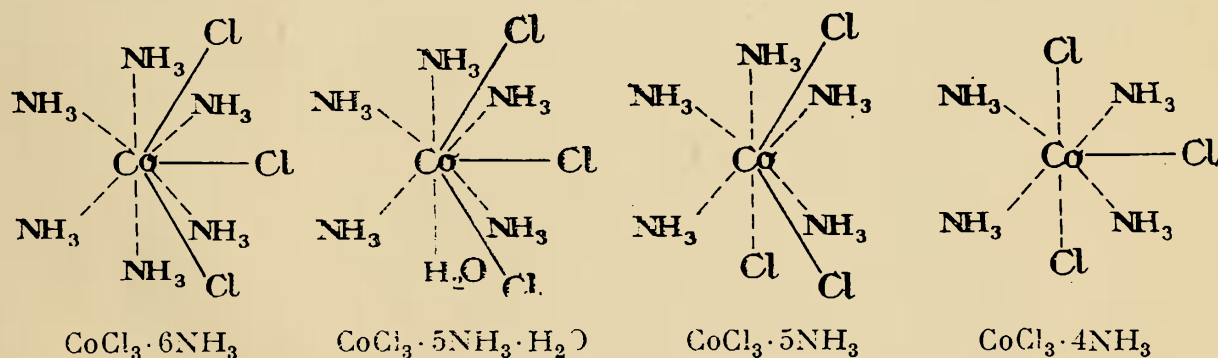
Teoria lui Werner a formării combinațiilor complexe. Fundamentarea teoriei combinațiilor complexe se datorește lui A. Werner (1893). Postulatele teoriei sale sînt, în rezumat, următoarele :

— metalele au două tipuri de valențe : așa-numitele *valențe primare (principale)* sau ionizabile și *valențe secundare* sau neionizabile ;

— valențele primare sînt satisfăcute de ioni negativi, în timp ce valențele secundare pot fi satisfăcute fie de grupe negative, fie de molecule neutre ;

— valențele secundare sînt dirijate în spațiu în jurul ionului de metal central.

Ca exemplu se indică combinațiile formate între clorura de cobalt (III) și amoniac. Notînd, conform teoriei lui Werner, valențele primare cu linii întregi, iar valențele secundare cu linii punctate, compuşii respectivi pot fi formulați în modul următor :



În fiecare din aceste combinații complexe, cobaltul are șase valențe secundare, numărul de ioni fiind 3 în primele două combinații, 2 în combinația a treia și 1 în ultima combinație.

Ionii, atomii, moleculele sau grupele de atomi dispuși în imediata apropiere (*coordinație*) de atomul (sau ionul) central, generator de complex, formează *sfera interioară de coordinație* a combinației.

Restul de componente, care nu intră în sfera interioară de coordinație, adică se găsesc la distanțe mai mari de atomul central, formează *sfera exterioară de coordinație*. Werner considera că aceste componente nu sînt legate de un anumit atom al complexului, ci de întreg complexul. Spre deosebire de atomii, ionii sau grupele de atomi care sînt legate *neionogen (coordinativ)* de atomul central, formînd un complex stabil, aceste com-

ponente sînt legate *ionogen* (*electrovalent*) de ionul complex ; la dizolvarea în apă a complexului disociază de ionul complex.

Pentru diferențiere, la notarea unei combinații complexe, atomul central generator de complex și *liganzii* (*adenzii*) care formează sfera interioară de coordinație se scriu într-o paranteză dreaptă. Prin urmare, ținînd seamă de liganzi, combinațiile complexe ale clorurii de cobalt (III) cu amoniacul trebuie notate : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$.

Sarcina electrică a ionului complex este egală cu diferența între sarcina atomului central și sarcina liganzilor ; ea este egală și de semn contrar cu suma sarcinilor ionilor din sfera exterioară de coordinație.

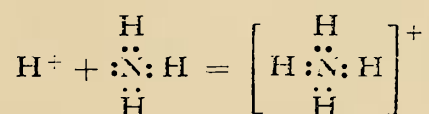
Numărul de ioni, atomi, molecule sau grupe de atomi legate de atomul (ionul) central dintr-un complex reprezintă *numărul de coordinație* sau *valență coordinativă* a generatorului de complex în combinația respectivă. De exemplu, valența coordinativă a borului în $[\text{BF}_4]^-$ este patru, a cuprului în $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ este tot patru, a cobaltului în $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ este șase.

Noțiunea de valență coordinativă nu trebuie confundată cu valența obișnuită a unui element. Ea poate fi egală cu valența elementului sau poate fi mai mare. De exemplu, în $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ cobaltul are valența trei, iar valența coordinativă șase.

Numărul maxim de ioni, atomi, molecule sau grupe de atomi care pot fi legați coordinativ de atomul central reprezintă *numărul maxim de coordinație* al atomului central față de liganzii respectivi (ioni, atomi, molecule, grupe de atomi) ; combinațiile respective sînt *coordinativ saturate*.

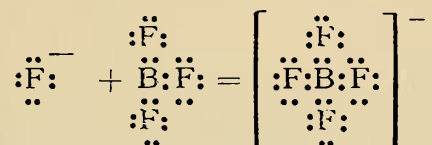
Interpretările electronice ale combinațiilor complexe. Interpretarea în lumina teoriei electronice a concepțiilor lui Werner se datoresc mai ales lui *N. V. Sidgwick* și *T. M. Lowry* (1923). Astfel, valențele primare au fost considerate rezultate prin transfer de electroni, ca fiind ionice, iar valențele secundare, ca rezultat al participării unor perechi de electroni, ca fiind neionice. Cum cele mai multe grupe care sînt coordonate unui atom central conțin atomi cu perechi de electroni neparticipanți, s-a considerat că formarea acestor legături covalente se datorește cedării unor perechi de electroni atomului central de către atomi existenți în grupe coordonate ; cu alte cuvinte, liganzii sînt legați de atomul central prin legături coordinative (denumite uneori și *semipolare*).

Astfel, la formarea ionului complex NH_4^+ , atomul de azot din molecula de amoniac, care dispune de o pereche de electroni neparticipanți, adăunează un ion de hidrogen, devenind astfel un atom central înconjurat de patru ioni de hidrogen :



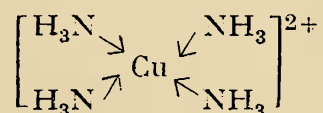
Tot așa, pentru a forma ionul BF_4^- , atomul de bor din molecula triflorurii de bor își completează octetul, adăugînd la cei șase electroni ai

săi, o pereche de electroni ai ionului de fluor. În modul acesta, borul formează atomul central al complexului care conține patru ioni de fluor legați coordinativ :



În primul exemplu de mai sus, donorul este atomul de azot din molecula de NH_3 , iar acceptorul este ionul de hidrogen ; în al doilea exemplu, donorul este ionul de fluor, iar acceptorul, atomul de bor din molecula de BF_3 .

Cînd se tratează o sare de cupru (II) cu amoniac, patru molecule de amoniac se leagă coordinativ de ionul Cu^{2+} (perechile de electroni necesari formării legăturilor coordinative sînt puse la dispoziție de atomul de azot din NH_3) :



Prin urmare, în acest caz, sfera interioară de coordinație este formată de patru molecule de amoniac.

În foarte mulți complecși, numărul de electroni care înconjoară atomul central este egal cu numărul de electroni ai unui gaz rar. De exemplu în ionul complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, la cei 24 electroni ai ionului Co^{3+} se adaugă $6 \times 2 = 12$ electroni proveniți de la cei șase atomi de azot, deci în total 36 electroni. Prin urmare, atomul central a dobîndit structura electronică a kriptonului.

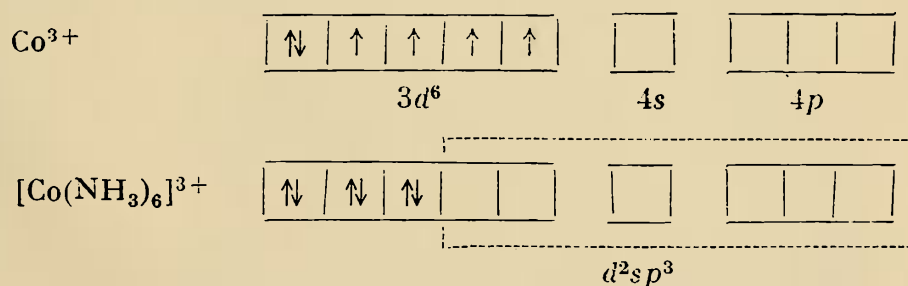
Există însă și exemple în care atomul central are un număr de electroni diferit de cel al gazului rar cel mai apropiat. De exemplu, în ionul complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, la atomul central sînt $25 + 12 = 37$ electroni. Acești ioni complecși de Co^{2+} sînt foarte nestabili ; ei se oxidează cu ușurință trecînd în complexul de cobalt (III) corespunzător. Tot așa, la ionul complex $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$, atomul central are $23 + 12 = 35$ electroni. Acești ioni complecși sînt însă stabili. Prin urmare, dobîndirea unui înveliș de gaz rar nu este un factor esențial pentru stabilirea structurii complecșilor.

Deși în multe privințe satisfăcătoare, teoria electronică a legăturii de valență a întîmpinat și obiecțiuni. Astfel, concepția donării directe a perechilor de electroni implică admiterea acumulării de sarcini negative la atomul central, obișnuit electropozitiv. De exemplu, în cazul ionului $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$, donarea a patru perechi de electroni (cîte o pereche de la fiecare atom de azot) atomului de cobalt ar însemna ca acesta să devină negativ în comparație cu amoniacul, ceea ce nu pare probabil. Apoi perechea de electroni donată este de obicei o pereche de electroni s (de la atomul de N din NH_3 , sau atomul de O din H_2O etc.). Or, acești electroni nu au caracteristici pentru a forma legături. Excitarea lor la nivele de energie superioară în care ar avea caracter de electroni de legătură necesită însă o

energie mai mare decât aceea care stă la dispoziție pentru formarea legăturilor.

Ca să răspundă obiecțiilor făcute s-au emis diferite explicații. Una din teoriile care îmbracă concepția lui Sidgwick într-o formă logică, răspunzând totodată observațiilor ridicate, este teoria lui Pauling a hibridizării orbitalilor. După cum s-a arătat (v. „Legături chimice“), în cazul când diferențele de energie între unii orbitali dintr-un atom sau ion sînt foarte mici, este posibilă o redistribuție a electronilor în acești orbitali cu formare de legături hibride. În special, la ionii metalelor de tranziție, unde diferența de energie între orbitalii $(n-1)d$ și orbitalii ns sau np sînt foarte mici, este posibilă o asemenea hibridizare. Legăturile realizate prin orbitali hibridi sînt mult mai puternice decât cele realizate prin orbitali simpli, în special când legăturile hibride se formează cu participarea orbitalilor d .

Pentru ca să se realizeze formarea unei combinații complexe trebuie ca atomul (ionul) metalic central să aibă disponibil un număr de orbitali care să participe la formarea legăturilor cu orbitalii liganzilor. De exemplu ionul Co^{3+} are în starea fundamentală configurația $3d^6$, avînd patru electroni necuplați și doi electroni cuplați. Sub influența liganzilor, electronii d necuplați se pot cupla și, în modul acesta, se eliberează un număr de orbitali d . Aceștia, împreună cu orbitalii s și p din stratul următor, formează un orbital hibrid, care devine ocupat de către electronii liganzilor. Prin urmare, electronii care formează legăturile din complex provin de la liganzi, atomul central punînd la dispoziție nivelele sale de energie. Astfel, prin cuplarea electronilor $3d$ din ionul Co^{3+} se eliberează doi orbitali $3d$, care, împreună cu orbitalii $4s$ și $4p$, formează un orbital hibrid d^2sp^3 ; acesta poate cuprinde 12 electroni:



De exemplu, în ionul $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, cei 12 electroni din orbitalul hibrid provin de la 6 molecule de NH_3 ; în ionul $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ cei 12 electroni din orbitalul hibrid provin de la 6 ioni CN^- .

Spre deosebire de ionul Co^{3+} , care cu patru electroni impari este paramagnetic, ionul $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ avînd toți electronii cuplați, este diamagnetic.

Concepția legăturilor hibride implică admiterea caracterului covalent al tuturor legăturilor. În realitate, însă, asemenea legături se găsesc numai într-un tip extrem de compuși complecși, anume în așa-numiții *complecși covalenți* sau *de întrepătrundere*. La asemenea complecși, distanța ion central-ligand este mică și ei disociază greu. O altă categorie de complecși

este reprezentată prin așa-numiții *complecși ionici* sau *normali*. La acest tip de complecși, distanța ion central-ligand este mare și ei disociază ușor în părțile componente; legăturile dintre liganzi și ionul central sînt forțe de atracție electrostatice. Între aceste două cazuri extreme există și numeroase cazuri intermediare.

S-au emis și alte teorii asupra legăturilor chimice din complecși: *teoria orbitalilor moleculari*, *teoria cîmpului cristalin electrostatic*, *teoria cîmpului de liganzi*.

Nomenclatura compuşilor de coordinație. La scrierea formulei unei combinații complexe, întîi se notează simbolul atomului central, după care urmează liganzii, întreaga formație (ioni sau molecule) scriindu-se în paranteze drepte (pătrate). Notarea întregului complex între paranteze pătrate nu este însă esențial la ioni complecși mai simpli (ca de exemplu NH_4^+).

La denumire, atomul central se indică după liganzi.

Numărul de oxidare al atomului central poate fi indicat în modul obișnuit prin numere romane așezate în paranteze imediat după nume. Numele anionului complex se termină în *at*. De exemplu ionul $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ se numește tetranitroplatinat(II).

Liganzii anionici au numele terminat în *-o*. În general, dacă numele anionului se termină în *-at*, terminația este înlocuită cu *-ato*; tot așa terminația *-it* se înlocuiește cu *-ito*. Unii anioni nu urmează însă exact această regulă, de exemplu:

F^-	fluorură	fluoro ¹⁾	O_2^{2-}	peroxid	peroxo
Cl^-	clorură	cloro	S^{2-}	sulfură	tio
O^{2-}	oxid	oxo	CN^-	cianură	ciano
OH^-	hidroxid	hidroxo	H^-	hidrură	hidro

Astfel, $\text{Li}[\text{BH}_4]$ se numește tetrahidroborat de litiu, $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$ se numește tetracloroaluminat de sodiu, $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4]$ se numește tetrahidroxoaurat(III) de potasiu.

Liganzii neutri sau *cationici* se indică fără modificarea numelui lor; excepție fac liganzii neutri H_2O și NH_3 care sînt denumiți *aquo* și *ammino*²⁾. De exemplu, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ se numește clorură de hexaaquocrom(III) sau triclорură de hexaaquocrom.

Grupele NO , CO , CS , cînd sînt legate direct de atomul metalic, se numesc *nitrosil*, *carbonil*, *tiocarbonil*. De exemplu $\text{Ni}(\text{CO})_4$ se numește tetracarbonil de nichel.

Numărul grupelor legate coordinativ se indică prin prefixele: *di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-*, *hexa-*, *hepta-*, *octo-*, *enea-*, *deca-* etc.

¹⁾ Nu fluo.

²⁾ Pentru a nu fi confundate cu aminele organice, $\text{R}-\text{NH}_2$, amminele anorganice se scriu cu doi *m*.

Clasificarea combinațiilor complexe. Deși numărul combinațiilor complexe este foarte mare și o sistematizare a lor este anevoioasă, se deosebesc :

- combinații cu cation complex ;
- combinații cu anion complex ;
- combinații formate din anion complex și cation complex ;
- combinații în care complexul din punct de vedere electronic este zerovalent.

Numerele de coordinație. Pentru a explica și interpreta unele proprietăți ale combinațiilor complexe, Werner a introdus reprezentări spațiale, creînd astfel *stereochimia combinațiilor complexe* (prin stereochimie¹⁾ se înțelege partea de chimie care se ocupă cu reprezentarea moleculelor în spațiu). El a emis ideea că coordinarea ionilor, atomilor sau moleculelor în jurul atomului central se face după o dispoziție geometrică. Astfel, proprietățile complecșilor cu număr de coordinație șase, cum sînt cei de Cr^{3+} , Co^{3+} etc., pot fi interpretate dacă se admite că cei șase liganzi sînt așezați în vîrfurile unui octaedru regulat, în centrul căruia se găsește atomul central. La complecșii cu numărul de coordinație patru, așezarea cea mai stabilă a liganzilor este cea tetraedrică.

Ulterior, reprezentările spațiale din domeniul complecșilor anorganici au fost extinse și la combinațiile anorganice mai simple.

Ipotezele lui Werner cu privire la reprezentările spațiale ale combinațiilor complexe au fost confirmate prin cercetările cu raze X ale cristalelor acestor combinații, măsurători de momente electrice etc., cum și prin concepțiile moderne ale legăturilor chimice, în special ale mecanicii ondulatorii.

¹⁾ De la „stereos“ (în lb. greacă) = spațiu sau solid.

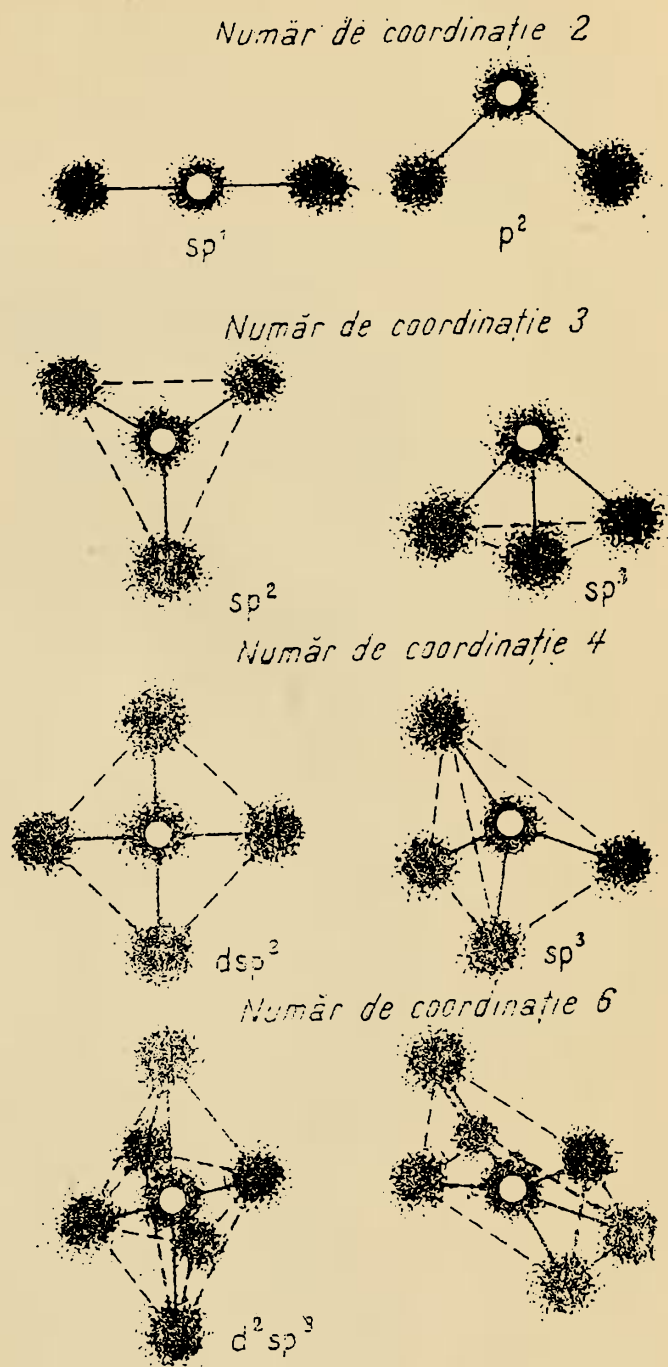


Fig. 158. Configurația spațială a grupelor coordinative dintr-o combinație.

În cele ce urmează se vor analiza succint numerele de coordinație și simetriile întâlnite la diferiți complecși (fig. 158).

Coordinația 2, mai puțin comună, se întâlnește la unii complecși de Cu(I), Ag(I), Au(I) și Hg(II), ca de exemplu la ionii $[\text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cl}]^-$, $[\text{NH}_3-\text{Ag}-\text{NH}_3]^+$, $[\text{Cl}-\text{Au}-\text{Cl}]^-$, $[\text{CN}-\text{Hg}-\text{CN}]$. În asemenea complecși, ionul de metal și liganzii sînt dispuși liniar.

Coordinația 3 are o importanță redusă. În ultimii ani s-au indicat cîtiva complecși de cupru sau de argint ca avînd numărul de coordinație trei; asemenea compuși tind însă să treacă în configurația tetra- sau hexacoordinată.

Coordinația 4 se poate manifesta fie în simetrie tetraedrică, fie în simetrie plană.

Coordinația 4 tetraedrică este stabilă atît datorită folosirii orbitalilor hibridi sp^3 ai metalului, cît și faptului că configurația tetraedrică este una din cele mai stabile configurații din punct de vedere electrostatic, pentru coordinația 4. Exemple de complecși tetraedrici sînt: $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Coordinația 4 plană este caracteristică numai unui număr limitat de elemente, de exemplu pentru Rh(I), Ir(I), Pt(II), Pd(II) și Au(III), cum și pentru Ni(II) și Cu(II). Ea rezultă din hibridizări dsp^2 . Exemple de complecși de coordinație plană pătrată sînt $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ sau $[\text{PtCl}_4]^{2-}$.

Coordinația 5 este relativ rar întâlnită. O asemenea coordinație o prezintă, de exemplu, pentacarbonilul de fier, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, și ionul izoelectronic, $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$, care au configurație de bipiramidă trigonală, cum și un număr de derivați de Co, Ni, Pd etc. pentacoordinați, cu configurații de piramidă tetragonală.

Coordinația 6 este cea mai frecventă la compuși complecși. Deși există diferite posibilități de aranjamente geometrice în jurul unui atom sau ion central (hexagon plan, prismă trigonală, octaedru), s-a stabilit că aranjamentul liganzilor în jurul unui metal hexacoordinat este octaedric. (Dintre tipurile de hibridizări posibile între orbitali d , s și p , hibridizarea d^2sp^3 este cea mai probabilă; or, la hibridizări de acest tip rezultă șase legături covalente îndreptate spre vîrfurile unui octaedru regulat.) Exemple de coordinație 6 sînt ionii $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, de hexacianoferați $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ și $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ de hexacianoderivați de Co, Cr, etc., de ammine complexe, ca $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ etc.

Coordinațiile 7, 8 și 9 sînt de asemenea cunoscute, dar sînt relativ rare. De exemplu UF_7^{3-} , ZnF_7^{3-} și HfF_7^{3-} au forma unei bipiramide pentagonale; unii complecși de Th(IV), Ce(IV) și U(IV) sau cianurile complexe $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$, $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ etc. sînt octacoordinați; $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{BrO}_3)_3$ este nonacoordinat.

Mai important de reținut este faptul că un anumit ion de metal poate avea mai multe numere de coordinație și geometrii caracteristice. Astfel de exemplu, dacă complecșii de Co(III) privilegiază numărul de coordinație 6, adică un aranjament spațial octaedric, complecșii de Ni(II) pot adopta

(funcție de natura liganzilor, de condiții de reacție etc.), fie un aranjament octaedric (pentru numărul de coordinație 6), fie un aranjament tetraedric (pentru numărul de coordinație 4), fie un aranjament plan (tot pentru numărul de coordinație 4).

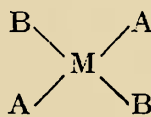
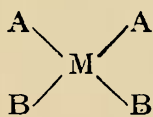
Izomeria compușilor de coordinație. Cu ajutorul reprezentărilor spațiale ale moleculelor s-a putut explica existența izomerilor.

După cum se știe, când doi atomi sînt uniți printr-o legătură covalentă, ei ocupă poziții relativ fixe și bine determinate în spațiu. Așa se explică de ce aceiași atomi, legîndu-se diferit, pot forma molecule cu structuri diferite și deci cu proprietăți fizice și chimice diferite. Substanțele care au aceeași compoziție chimică, deci aceleași formule moleculare, dar formule de structură diferite, deci proprietăți deosebite, se numesc *izomeri*¹⁾. De exemplu, grupa $(SCN)^-$ poate prezenta două structuri, caracterizate prin legarea diferită a atomilor: structura de tiocianat, $-S-C\equiv N$, și structura de izotiocinat, $-N=C=S$. Îndeosebi în chimia organică se întâlnește un număr mare de cazuri de izomerie. Dar, deși pentru compușii organici, izomeria este considerată caracteristică, la compușii de coordinație, ca urmare a varietății de tipuri de legături, cum și a numărului mare de aranjamente geometrice, se întâlnește o varietate mult mai largă de exemple și tipuri de izomeri decît la compușii carbonului.

Dintre toate izomeriile manifestate de complecși, cea mai importantă este *izomeria geometrică*.

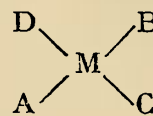
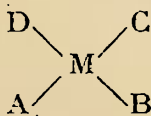
Izomeria geometrică, adică izomeria cauzată de așezarea diferită în spațiu a liganzilor în jurul atomului sau ionului central, se întâlnește la complecși cu configurația plană pătrată sau cu configurația octaedrică.

La complecșii cu configurația plană pătrată, un exemplu de izomerie geometrică este izomeria *cis-trans*. Astfel, dacă se notează complexul cu formula generală MA_2B_2 , cei doi izomeri geometrici, *cis* și *trans*, sînt:



prin forma *cis* notîndu-se izomerul la care liganzii sînt în poziție vicinală iar prin forma *trans*, izomerul cu liganzii în poziție diagonală. Un exemplu îl prezintă complexul diclorodiamminoplatina(II), $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

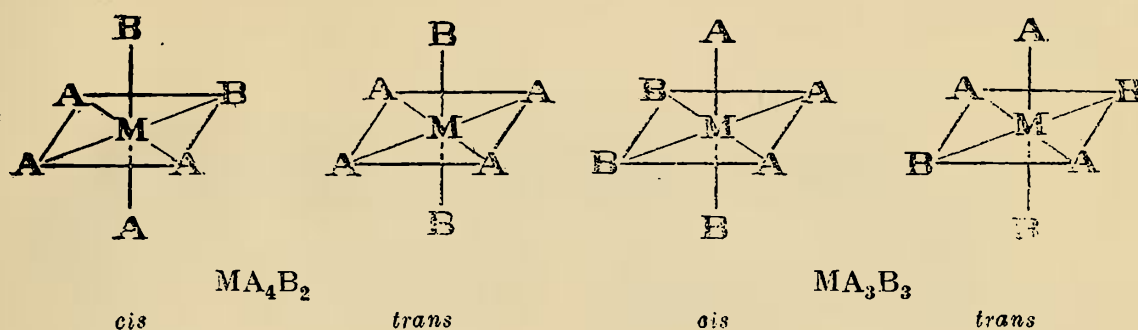
Pentru un complex cu formula generală $MABCD$, tot de coordinație plană pătrată, sînt posibili trei izomeri:



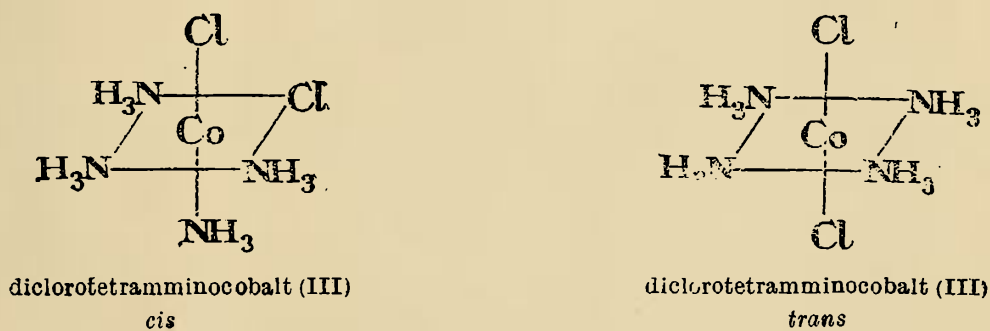
Un exemplu îl prezintă complexul $[Pt(NH_3)PyClBr]$, unde Py reprezintă piridina.

¹⁾ În lb. greacă „izos” = același; „meros” = părți.

La complexii cu configurație octaedrică se cunosc două specii de izomeri *cis-trans* :

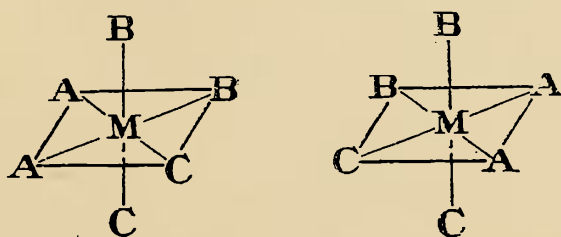


Un exemplu de compus capabil să existe sub formă de izomeri *cis-trans* este ionul diclorotetramminocobalt (III), $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, care în forma *cis* are culoarea violetă, iar în forma *trans* este verde.

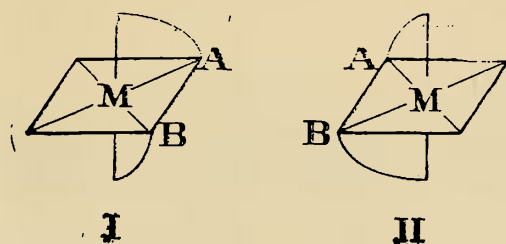


Izomeria optică se întâlnește mai mult la compuși cu configurație octaedrică și numai rareori la cei cu configurație pătrată. Izomerii optici, spre deosebire de izomerii geometrici, au aceleași proprietăți chimice și fizice, dar se diferențiază între ei prin proprietatea de a roti planul luminii polarizate (unul dintre izomeri rotește planul luminii polarizate spre dreapta, iar celălalt spre stînga, cu același număr de grade). Activitatea optică este legată de existența unei asimetrii în moleculă, adică molecula nu are nici plan, nici centru de simetrie. Izomerii optici se comportă ca un obiect asimetric și imaginea sa în oglindă.

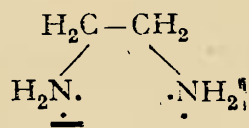
Izomerie optică prezintă complexii cu trei sau mai multe specii diferite de liganzi, din fiecare specie fiind prezenți cel mult doi liganzi, de exemplu de tipul $MA_2B_2C_2$:



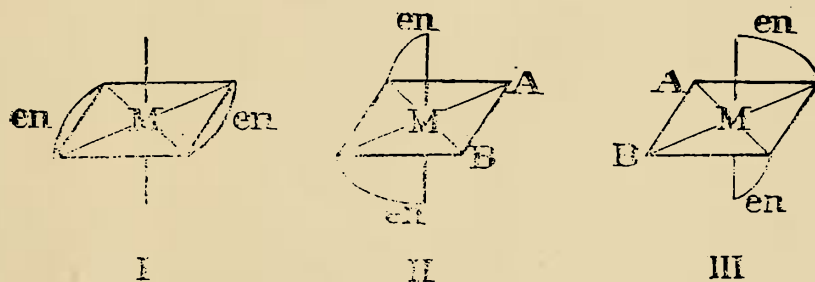
Un număr mare de cazuri de izomerie optică se întâlnește la complecși care conțin liganzi bidentati (adică liganzi ce posedă doi atomi care pot servi simultan ca donori de electroni), ca de exemplu :



Astfel, la izomerii obținuți la complecșii cu etilendiamină :



ai cobaltului $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, forma *trans* (I) posedă un plan de simetrie și deci nu poate prezenta izomeri optici. Forma *cis* însă, fiind asimetrică, este capabilă să formeze izomeri optici (II) și (III) :



Izomeria de ionizare apare la compușii care au aceeași compoziție stoechiometrică, dar în soluție dau diferiți ioni. Exemple reprezentative sînt $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_2$ și $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{Cl})(\text{NO}_2)]\text{Cl}$ sau $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ și $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$.

Un caz special de izomerie de ionizare îl reprezintă așa-numita *izomerie de hidratare*. Apa poate apare în diferite moduri în cantități stoechiometrice în compuși. Astfel, ea poate fi coordinată ionilor de metal sau poate apare în poziții de rețea fără să fie strîns asociată unui anumit ion de metal. Un exemplu ilustrativ de izomerie de hidratare îl reprezintă clorurile de crom (III) hidratate :

1) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ — compus de culoare violetă care dă trei ioni Cl^- (precipitabili cu Ag^+) și nu pierde apă în contact cu H_2SO_4 ;

2) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — compus de culoare verde, care dă doi ioni Cl^- (precipitabili cu Ag^+) și în contact cu H_2SO_4 pierde o moleculă de apă;

3) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — compus verde care dă un ion Cl^- (precipitabil cu Ag^+) și în contact cu H_2SO_4 pierde două molecule de apă.

Un exemplu de izomerie de ionizare și de hidratare îl prezintă compușii $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{OCl})]\text{Br}_2$ și $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Izomeria de coordinare se întâlnește la compuși care conțin atît cationi cît și anioni complecși, deosebindu-se numai prin distribuția liganzilor

între cele două sfere de coordinație. Un exemplu îl prezintă compuşii $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ și $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$. Asemenea izomeri rezultă și când în cationul și anionul complex apare același metal, ca de exemplu: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ și $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$.

Există și alte tipuri de izomerie, ca de exemplu, *izomeria de liganzi*, *izomeria de polimerizare* etc.

Studiul combinațiilor complexe prezintă un deosebit interes teoretic și practic. Reprezentările spațiale care au fost introduse pentru a explica și interpreta unele proprietăți ale combinațiilor complexe au contribuit foarte mult la progresul cristalochimiei. Combinațiile complexe au permis dezvoltarea multor metode de analiză calitativă și cantitativă, întrucât un număr imens de reacții sînt bazate pe obținerea unor combinații complexe sau pe utilizarea lor ca reactivi. Proprietățile specifice ale metalelor platinice de a forma complecși stau la baza metodelor de obținere ale acestor metale.

Deosebit de mare interes prezintă mai ales complecșii cu liganzi organici.

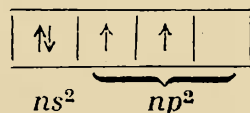
Combinațiile complexe au fost și un vast domeniu de cercetare pentru mulți oameni de știință. Întemeiată de *A. Werner*, chimia combinațiilor complexe s-a dezvoltat cu pași repezi. Datorită lucrărilor lui *L. A. Ciugaev* în domeniul chimiei combinațiilor complexe s-au descoperit metode analitice de identificare și separare a diferitelor elemente după combinațiile complexe rezultate în urma unor reacții specifice. De asemenea trebuie menționate lucrările de înaltă valoare științifică mondială ale acad. prof. *Gh. Spacu* și colaboratorilor săi care au dedicat mult timp din activitatea lor prodigioasă studiului diferiților compuşii complecși.

GRUPA A IV-A PRINCIPALĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

Grupa a IV-a principală a sistemului periodic cuprinde elementele *carbon*, C, *siliciu*, Si, *germaniu*, Ge, *staniu*, Sn, și *plumb*, Pb.

Atomii acestor elemente conțin în stratul electronic exterior patru electroni :



Ca urmare, elementele grupei a IV-a principale au numărul de oxidare maxim patru, care se manifestă în combinațiile halogenate (de exemplu CCl_4 , SiCl_4 , SnCl_4), în oxizii superiori (de exemplu CO_2 , SiO_2 , PbO_2) și acizii corespunzători.

Fiind așezate la distanțe egale între două gaze rare, elementele grupei nu prezintă o electroafinitate netă. Acceptarea de electroni pentru realizarea unor configurații de gaz rar este din punct de vedere energetic imposibilă pentru elementele grupei, cu excepția carbonului. Dar și la acest element, ionul C^{4-} nu se întâlnește decât în două carburi, Be_2C și Al_4C_3 , care se cunosc numai în stare solidă, deoarece în soluție hidrolizează instantaneu.

Nu se cunosc combinații în care să existe ionul C^{4+} . Acest ion ar trebui să aibă doi electroni în stratul K, la fel ca și atomul de heliu, dar volumul său ar fi mai mic decât al atomului de heliu, deoarece din cauza sarcinii mai mari a nucleului, cei doi electroni ar fi atrași mai puternic de nucleu.

Nu se cunosc nici ioni Si^{4+} .

Pe măsură ce crește masa atomică, elementele grupei a IV-a principale pot forma combinații ionice. Ionii tetravalenți pozitivi ai staniului, Sn^{4+} , și plumbului, Pb^{4+} , se cunosc numai în stare solidă. Plumbul formează cationi stabili, Pb^{2+} .

Ca urmare a structurii electronice ns^2np^2 , elementele grupei a IV-a principale a sistemului periodic pot fi bivalente și tetravalente, după cum la formarea legăturilor sînt implicați cei doi electroni p , sau cei toți patru electroni s și p .

Cea mai mare tendință de a forma covalențe o manifestă atomul de carbon. În conformitate cu regula covalenței maxime, care se aplică la elementele din prima perioadă scurtă, carbonul este tetravalent. Dar pentru a manifesta tetravalența, atomul de carbon trebuie activat. În formă activă, atomul de carbon are configurația $2s2p^3$. (v. „Legături chimice“).

Energia necesară trecerii atomului de carbon din starea fundamentală în starea excitată cu patru electroni necuplați (circa 65 kcal/mol) este dată de energia de formare a legăturii covalente.

Pe măsură însă, ce crește masa atomică a elementului, se accentuează tendința elementelor de a se manifesta bivalente; astfel, combinațiile în care plumbul este bivalent sînt mai stabile decît cele în care este tetravalent.

Atomii de carbon manifestă tendința accentuată de a se lega covalent între ei în număr foarte mare, formînd catene. Această tendință se manifestă mult mai redus la siliciu și germaniu.

Elementele grupei a IV-a principale pot forma și legături coordinative, atomii elementelor avînd rol de acceptor față de atomii sau ionii care pot ceda o pereche de electroni.

Numărul maxim de coordinație față de oxigen al elementelor de la carbon la staniu crește de la 3 la 6; față de hidrogen este 4.

Proprietățile fizice ale elementelor grupei sînt arătate în tabela 36.

Tabela 36

Caracteristicile elementelor din grupa a IV-a principală a sistemului periodic

Caracteristici	Carbon C	Siliciu Si	Germaniu Ge	Staniu Sn	Plumb Pb
Numărul atomic	6	14	32	50	82
Configurația electronică exterioară	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
Masa atomică	12,011	28,086	72,59	118,69	207,19
Densitatea (s), g/cm ³	3,51	2,33	5,32	7,28	11,34
Punctul de topire, °C	3 570 (circa)	1 413	958,5	231,8	327,4
Punctul de fierbere, °C	3 850	2 355	—	2 362	1 750
Potențialul de ionizare, eV	11,264	8,149	8,13	7,32	7,415
Electronegativitatea (Pauling)	2,5	1,8	1,8	1,8	1,8
Raza de covalență, Å	0,771	1,173	1,223	1,412	1,538
Raza ionică, Å	(X ⁴⁻)	2,71	2,72	2,94	2,15
	(X ⁴⁺)	0,15	0,41	0,71	0,84

Creșterea masei atomice și a numărului atomic sînt însoțite de creșteri de densitate și de dimensiunile atomice și ionice ale elementelor, dar și de o

descreștere a punctelor de topire și de fierbere ale acestora. Acești factori dovedesc că tăria legăturilor în substanțele simple în stare solidă descrește cu creșterea masei sau a dimensiunii atomice, o caracteristică obișnuită a metalelor.

Electronegativitatea elementelor grupei scade pronunțat o dată cu creșterea numărului atomic.

Carbonul și siliciul sînt elemente cu caracter nemetalic; ei pot forma acizi. Proprietatea de a forma acizi este întîlnită și la germaniu, dar foarte slab; germaniul ca element are caracter metalic. Staniul și plumbul au proprietăți fizice de metal. În combinațiile sale, staniul cînd are număr de oxidare patru, manifestă caracter acid, iar cînd are număr de oxidare doi, manifestă caracter amfoter. Plumbul, cînd are număr de oxidare patru, manifestă caracter slab acid, iar la număr de oxidare doi, caracter bazic.

Cu hidrogenul, elementele grupei a IV-a principale formează combinații de tipul XH_4 , a căror stabilitate scade de la carbon la plumb.

Cu oxigenul formează combinații obișnuite de tipul XO și XO_2 .

Oxoacizii de tipul H_4XO_4 pot fi formulați și în formă de hidroxid, $\text{X}(\text{OH})_4$. Pe măsura creșterii numărului atomic, caracterul acid al acestor hidroxizi slăbește, iar caracterul bazic se intensifică. Aceleași observații sînt valabile și pentru oxoacizii de tipul H_2XO_3 , respectiv $\text{OX}(\text{OH})_2$, formați de elementele grupei.

Ca și la celelalte grupe principale ale sistemului periodic, carbonul, primul element din grupă, are o poziție mai aparte; de exemplu se topește mai greu decît omologii săi.

CARBONUL, C

Răspîndire în natură. Carbonul este unul dintre elementele cele mai răspîndite în natură, deși formează numai 0,35% din scoarța pămîntului. El este o componentă atît a lumii minerale, cît și a lumii organice.

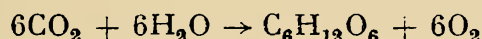
În lumea minerală, carbonul apare îndeosebi sub formă de carbonați, mai ales *piatră de var* și *marmură*, CaCO_3 , *magnezit*, MgCO_3 , *dolomit*, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$; mult răspîndiți sînt și carbonații metalelor grele, ca de exemplu *sideroza*, FeCO_3 .

În aerul atmosferic, carbonul se găsește sub formă de bioxid de carbon, CO_2 , însă în concentrații mici (în medie 0,03%).

Importanța cea mai mare o are însă carbonul în lumea organică; nu există organism vegetal sau animal care să nu conțină carbon; țîțeiul și gazele naturale, ozocherita și chihlimbarul, grăsimile și zahărul, amidonul și celuloza, cum și multe alte substanțe conțin în molecula lor elementul carbon.

Deși conținutul de bioxid de carbon din aer este foarte mic, totuși el are un rol deosebit de important pentru viață, deoarece formează o rezervă din care plantele își sintetizează substanțele lor. Plantele absorb bioxidul de carbon din aer; în corpul lor, cu ajutorul clorofilei și sub

influența luminii solare, se produce un proces de *fotosinteză*. Ca urmare a acestor transformări are loc o eliminare de oxigen, cum și formarea glucozei :

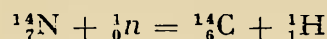


și amidonului.

Cantitatea de bioxid de carbon consumată de plante este redată atmosferei prin diferite căi. O cale o formează respirația animalelor ; în corpul animal, aproape tot carbonul din hrana lor este transformat în bioxid de carbon, care este apoi expirat. Alte cantități de bioxid de carbon sînt date atmosferei prin putrezirea plantelor și prin diversele arderi care au loc mai ales în industrie. De asemenea, și prin putrezirea animalelor se formează bioxid de carbon ; cea mai mare parte din carbon din corpul animalelor moarte se depune însă sub formă de carbonați (schelete, cochilii etc.). Zăcămintele calcaroase din fundul mărilor sînt rezultate tocmai din depunerea în mii de ani a carapacelor și scheletelor animalelor marine.

Așadar, în natură se poate urmări *un circuit* al carbonului, circuit care condiționează existența atât a lumii vegetale, cît și a lumii animale.

Bioxidul de carbon din atmosferă conține și *carbon radioactiv* ^{14}C . Acesta rezultă în permanență din reacția nucleară :



Neutronii necesari se formează sub influența razelor cosmice. Intensitatea radiațiilor rămînînd constantă și ținînd seamă că, practic, fiecare neutron ciocnind un atom de azot dă naștere la un izotop ^{14}C (al cărui timp de înjumătățire este cunoscut), s-a calculat cantitatea de izotop ^{14}C staționară pe pămînt (20 tone). Izotopul ^{14}C în atmosferă formează imediat CO_2 și pe această cale intră în circuitul biologic. Cantitatea totală de carbon care participă în circuitul biologic din lume este $8 \cdot 10^{13}$ tone. Din această cantitate, a 10^{-13} parte este radioactiv. Aceste date au fost verificate pe cale experimentală.

Dacă o substanță este scoasă din circuitul biologic, radioactivitatea ei scade corespunzător timpului de înjumătățire al izotopului ^{14}C . De aceea, conținutul de ^{14}C al unei substanțe organice este o indicație care arată cît timp a trecut de cînd substanța a ieșit din circuitul biologic.

În modul acesta s-a stabilit vîrsta multor substanțe organice, în măsura în care nu sînt prea bătrîne. (La substanțele care au peste 40 000 ani, ca de exemplu antracitul și huila, nu se mai pot face măsurători exacte din cauza dispariției radioactivității datorită izotopului ^{14}C .)

Pe baza conținutului izotopului ^{14}C în carbon se pot diferenția substanțele naturale de cele obținute pe cale de sinteză.

Carbonul se găsește în natură și în stare elementară, și anume sub formă de cărbuni de pămînt, grafit și diamant.

Cărbunii de pămînt. Cărbunii de pămînt (*cărbunii fosili*) sînt produsele de descompunere — bogate în carbon — ale substanțelor organice, mai exact ale substanțelor lemnoase din plante.

Procesul formării cărbunilor este următorul :

În decursul secolelor, scoarța pămîntului a suferit diferite transformări. Prin mișcările de straturi, o mare parte din vegetația existentă a fost acoperită de pămînt sau de nisip și mil adus de ape, fiind astfel izolată de aer. În aceste condiții, întîi sub influența unor microorganisme, iar apoi sub influența presiunii straturilor de pămînt și a temperaturii înalte, substanța lemnoasă a suferit procese complicate ; substanțele volatile rezultate, de exemplu CO_2 și H_2O , s-au eliminat parțial ; concomitent substanța lemnoasă s-a îmbogățit în carbon, transformîndu-se astfel în cărbuni. Acest proces lent de transformare a substanței lemnoase în cărbuni se numește *incarbonizare*. Cu cît incarbonizarea s-a desfășurat într-un interval de timp mai lung, cu atît cărbunii rezultați sînt mai bogați în carbon.

După natura substanței din care a luat naștere cărbunele și în funcție de temperatură, presiune și timp, s-a format o varietate mare de cărbuni.

Din punctul de vedere al vârstei, cărbunii se pot clasifica în : *antracit*, *huilă*, *cărbune brun*, *lignit* și *turbă*.

a) *Antracitul* este cărbunele cel mai vechi și cu cel mai mare conținut în carbon (94—97%). Are strălucire metalică, culoare neagră (irizații) și este compact. Arde mai greu, cu flacără scurtă, fără fum, deoarece dezvoltă puține gaze; prin ardere dezvoltă multă căldură (circa 8 700 kcal/kg), din care cauză este de mare valoare termică.

b) *Huila* sau *cărbunele de pământ* are o strălucire unsuroasă, culoare neagră și pe hîrtie lasă o urmă cenușie-neagră. Conținutul în carbon este de 75—94%. Sînt diferite calități de huile : *huila grasă*, care arde cu flacără luminoasă fără fum și se folosește pentru obținerea gazului de iluminat, și *huila slabă*, care arde cu flacără fără fum, este greu de aprins și se folosește numai pentru încălzire directă. Are o putere calorifică de 7 600—8 700 kcal/kg.

c) *Cărbunele brun* este un cărbune de culoare brună, cu aspect cîteodată lucios. Arde cu flacără lungă. Conținutul în carbon este de 65—76%. Puterea lui calorifică este de 6 200—7 600 kcal/kg.

d) *Lignitul* este o varietate de cărbune brun, cu structură foarte variată după locul de formare. Conținutul în carbon este de 65—70%. Arde cu flacără cu fum. Puterea calorifică variază între 6 200 și 6 700 kcal/kg.

e) *Turba* reprezintă starea cea mai nouă de încarbonizare, în care se observă chiar adeseori urmele plantelor din care provin. Conținutul de carbon este de 49—60%. Este de culoare cafenie, cu aspect buretos; arde încet cu fum dens și miros neplăcut. Cantitatea de apă din turbă este foarte mare (70—80%); de aceea trebuie uscată înainte de întrebuințare. Puterea calorifică este de 5 000—5 800 kcal/kg.

Zăcămintele de cărbuni se găsesc pe tot globul. Țări bogate în cărbuni superiori sînt U.R.S.S., S.U.A., Anglia, R.F.G., Belgia, R.P. Chineză.

Țara noastră are o gamă largă de cărbuni naturali. În anii construirii socialismului a fost mărită producția minelor vechi de cărbuni și au fost deschise mine noi.

Antracit se găsește la Schela; *huila* se extrage în special din bazinele din Valea Jiului (Lupeni, Petrila, Aninoasa, Lonea, Vulcan și Uricani) și din Banat (Anina, Cozla, Baia Nouă, Ponor). Producția de *cărbune brun* rezultă din bazinele Comănești, Valea Almașului, Tebea și Codlea. Mult dezvoltată este producția de *lignit* datorită exploatărilor din Filipeștii de Pădure, Cîmpulung, Căpeni, Șotînga-Doicești, Voivozi-Derna și exploatările deschise la zi de la Rovinari (Tg. Jiu) și Tismana. *Turba* se găsește răspîndită în diferite regiuni ale țării (Făgăraș, Miercurea Ciucului, Poiana Stampei, Călățele Huedin și cîmpia Dunării).

Valorificarea cărbunilor extrași se face potrivit calităților naturale ale acestora. *Antracitul* se utilizează ca reducător în industria metalurgică și pentru confecționarea electrozilor; *huila* de calitate superioară, pentru fabricarea cocsului. O parte din huilele din Valea Jiului, *cărbunele brun* și *lignitul* sînt combustibili pentru termocentrale și alte scopuri energetice. *Turba* este folosită drept combustibil casnic.

Diamantul se găsește în pământ, răspîndit în puține locuri.

Cele mai importante zăcămintele sînt mai ales în Congo (Kinshasa), apoi în sudul Africii, în Siberia, India, Brazilia etc.

Masa diamantului se exprimă în carate, un carat avînd 0,205 g. Cel mai mare diamant găsit pînă astăzi are 3 024 carate.

În ultimii ani s-a reușit obținerea pe cale artificială a unor diamante cu mase pînă la 0,05 g, încălzind mai multe ore grafit la $2\,000^{\circ}\text{C}$, sub o presiune de $100\,000\text{ kgf/cm}^2$.

Diamantul este cristalizat în sistemul cubic cu fețe centrate. În rețeaua diamantului, atomii de carbon sînt astfel așezați, încît fiecare atom este înconjurat tetraedric la distanțe egale, de alți atomi de carbon, (fig. 73), fiecare dintre cei patru electroni de valență formînd o legătură covalentă cu cîte un atom vecin. Structura diamantului este deci aceea a unui cristal atomic sau a unei molecule uriașe. Din această cauză, diamantul este atît de dur, are punct de topire ridicat și este insolubil în dizolvanți.

Diamantul are densitatea 3,51. El are cea mai mare duritate dintre toate substanțele (duritatea 10). De obicei, diamantul este fără culoare; rareori este colorat în negru, galben sau albastru. Este rău conducător de căldură și electricitate. Spre deosebire de sticlă, este transparent pentru razele X (așa poate fi identificat). De asemenea dispersează energic razele de lumină care îl străbat, avînd un indice de refracție foarte mare, aceasta fiind și cauza „focurilor” sale. Puterea sclipitoare, jocurile de lumină sau „focurile” diamantului cresc într-un grad mai mare cînd i se fac fețe artificiale, așezate astfel, ca razele de lumină care pătrund în diamant să sufere o reflexie totală. Așa se obțin *briliantele*.

Din punct de vedere chimic, diamantul este foarte rezistent; nu este atacat nici de acizi, nici de baze. Încălzit peste 800°C arde în oxigen curat, trecînd în bioxid de carbon; încălzit în absență de aer, se transformă în grafit.

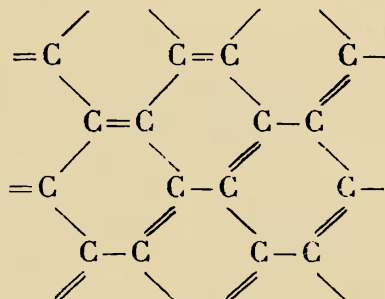
Diamantul este întrebuintat pentru găurirea și șlefuirea materialelor foarte dure, la tăiatul sticlei, la confecționarea unor lagăre speciale, a instrumentelor de precizie și la calibrarea sîrmei; 5% din cantitatea totală de diamante se întrebuintează la confecționarea bijuteriilor.

Grafitul este mult mai răspîndit în natură decît diamantul.

El formează de asemenea zăcăminte, dintre care cele mai importante sînt în Ceylon, Madagascar, U.R.S.S. (Siberia), Noua Zeelanda etc.

Grafitul cristalizează în sistemul hexagonal, atomii lui fiind așezați în plane paralele și distribuiți în forme de hexagon regulat, cu muchia de $1,42\text{ \AA}$. În același plan, atomii sînt legați puternic prin covalențe. Între plane însă, distanța este de $3,35\text{ \AA}$. Planele sînt deplasate astfel, încît un atom de carbon dintr-un plan este așezat în direcția centrului hexagonului planului următor. Planele sînt legate între ele prin forțe de atracție foarte slabe (forțe van der Waals). Din această cauză, grafitul clivează (se desface în foi) și are duritate mică. Prin urmare, spre deosebire de diamant, în care atomul de carbon manifestă patru valențe îndreptate în cele patru colțuri ale unui tetraedru, la grafit, valențele carbonului sînt îndreptate în special în cele trei direcții din același plan (fig. 74).

Întrucit în același plan, distanțele interatomice carbon - carbon sînt la grafit de 1,42 Å, deci între distanța unei legături simple (1,504 Å) și distanța unei duble legături (1,33 Å), L. Pauling consideră că toate cele patru valențe ale fiecărui atom de carbon sînt folosite să formeze legături cu trei atomi de carbon vecini; ca urmare a unei rezonanțe între diferite structuri de legături de valență de tipul :



fiecare legătură carbon-carbon capătă un caracter de o treime dublă legătură. Datorită celui de-al patrulea electron, mai mobil, se explică și proprietățile de bun conducător termic și electric ale grafitului, cum și opacitatea lui.

Grafitul diferă mult de diamant. El are densitatea 2,1—2,3, este opac, de culoare neagră-cenușie și foarte moale (are duritatea 1). Pe hîrtie lasă o urmă cenușie; este unsuros la pipăit. Luciul lui se aseamănă cu al oțelului. Spre deosebire de diamant, este un bun conducător de căldură și electricitate.

Din punct de vedere chimic, este mai reactiv decît diamantul. Prin arderea grafitului în oxigen (peste 690°C) se obține bioxid de carbon. Căldura de ardere a grafitului este mai mică decît a diamantului (94,04 kcal, față de 94,99 kcal), ceea ce dovedește că este modificarea mai stabilă a carbonului.

Grafitul are mare aplicație la fabricarea minelor de creioane (a căror tărie se modifică prin adăugare de argilă), la confecționarea creuzetelor pentru metalurgie (care suportă variații de temperatură), la fabricarea electrozilor (fiind rezistent față de acțiunea substanțelor chimice, mai ales față de clor), apoi la acoperirea tiparelor în galvanoplastie (datorită și conductibilității lui electrice), la fabricarea periilor colectoare la dinamurile electrice, a granulelor din microfoanele telefonice, ca lubrifiant pentru mașini (deoarece în stare coloidală, adăugat la uleiuri, ameliorează acțiunea lor de ungere) etc.

Carbonul negru era considerat înainte carbon amorf; în realitate are însă o structură foarte fină (microcristalină), asemănătoare grafitului. (Studii cu raze X au arătat că dimensiunile cristalelor variază între 20 și 40 Å.)

Proprietățile carbonului negru sînt condiționate de suprafața foarte mare a cristalelor sale. Datorită suprafeței totale mari, forțele de atracție se manifestă intens; puterea de adsorbție și acțiune catalitică sînt accentuate. De aceea este important ca dimensiunile cristalelor să fie cît mai mici și acestea să nu fie aglomerate între ele.

Carbonul negru se separă cînd unele produse organice sînt încălzite la temperatură înaltă, în absența aerului. De obicei este numit numai *cărbune*. El nu se dizolvă în dizolvanți obișnuiți, dar este dizolvat de multe metale topite, ca de exemplu de fier; prin răcire se separă sub formă de grafit.

Cum niciodată nu se obține în stare pură, proprietățile cărbunelui sînt influențate de materia primă, cum și de modul de preparare. De aceea se deosebesc diferite varietăți de cărbune: cărbunele de lemn, cocsul, negrul de fum, cărbunele animal etc.

Cărbunele de lemn, numit și *mangal*, se obține prin încălzirea lemnului în lipsă de aer, ceea ce se face fie prin arderea înăbușită a lemnului, fie prin distilare uscată în retorte de oțel.

Prin ardere înăbușită, care se face în bocșe, lemnul pierde produsele volatile și rămîn carbonul și cenușa.

Cum multe din componentele volatile ale lemnului sînt însă produse chimice de valoare, astăzi se preferă distilarea uscată a lemnului în instalații speciale; produsele volatile sînt captate și separate, iar în retorte rămîne cărbunele de lemn (mangalul). Produsele obținute prin distilare sînt: acetonă, alcool metilic, acid acetic, gudroane.

Procesul de carbonizare are loc treptat, și anume: pînă la 200°C distilă apa din lemn, pînă la 280°C distilă gazele cu conținut de oxigen ca: bioxid și oxid de carbon, pînă la 380°C distilă hidrocarburile, acidul acetic, alcoolul metilic și gudroanele ușoare. La această temperatură, practic, distilarea se oprește.

Mangalul este un produs de culoare neagră, poros și fragil, la care se mai recunoaște structura lemnului. Aprins (la circa 300°C), arde fără flacără și fără fum. Spre deosebire de cocs, mangalul nu conține sulf.

În afară de întrebuințarea lui drept combustibil, mangalul se întrebuințează în cantități mari în metalurgie; la fabricarea fontei, a oțelului, la rafinarea cuprului, la reducerea oxizilor, la fabricarea carbidului (în amestec cu cocs și var), pentru fabricarea pulberii negre explozive, drept adsorbant și în filtrele pentru curățirea apei.

Cocsul este reziduul care rămîne în urma încălzirii antracitului sau huilei în absență de aer, după ce au fost îndepărtate produsele de distilare care s-au format din cărbune sub influența temperaturii înalte, printr-o așa-numită descompunere pirogenă. Procesul se numește *cocsificare*; el are loc la temperaturi de circa 1 000°C.

Pe măsura încălzirii huilei, peste 100°C distilă apa; peste 200°C, combinații ale carbonului cu hidrogenul (hidrocarburi); peste 270°C, oxizii de carbon; la 280°C începe separarea gudroanelor și cu aceasta începe și descompunerea cărbunelui; pînă la 600°C distilă componentele volatile din cărbune, iar el rămîne poros. Cantitatea și natura produselor de distilare nu depind atît de tipul cărbunelui, cît de condițiile de distilare.

Produsele de distilare ale huilei sînt toate întrebuințate. Astfel, gazele folosesc la încălzit și iluminat (gazul de iluminat); apele amoniacale rezultate prin dizolvarea în apă a amoniacului, format din azotul conținut

în cărbuni, servesc la prepararea sărurilor de amoniu ; din gudroane supuse unor rectificări se obțin benzen, toluen, antracen, diferite uleiuri și smoală — produse importante pentru industria coloranților, explozivilor și medicamentelor.

După calitatea huilei folosite se obțin, în funcție de scopul urmărit (adică cocs sau gaz de iluminat), cocsul metalurgic și cocsul de gaz. *Cocsul metalurgic* este dur, conține circa 90 % carbon, arde cu flacără scurtă și are o putere calorifică de 7 000—8 000 kcal/kg ; este folosit acolo unde este necesară o mare dezvoltare de căldură : la elaborarea fontei în furnale, în industria varului, a cimentului etc. *Cocsul de gaz* este mai poros, prin ardere lasă mai multă cenușă și are o putere calorifică până la 6 500 kcal/kg ; este folosit drept combustibil, la fabricarea carbidului și a gazului de apă.

Cărbunele de retortă se formează la temperaturi peste 1 500°C, în partea de sus, mai răcită, a retortelor sau camerelor de combustie ale cocseriilor. El are duritate mare, este rezistent față de agenții chimici și bun conducător de electricitate. Deoarece se aseamănă foarte mult cu grafitul, este numit și *grafit de retortă*. Este întrebuințat la fabricarea electrozilor, a cărbunilor din lămpile cu arc electric, la bateriile electrice Leclanché etc.

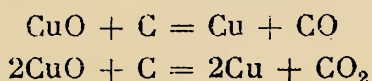
Negrul de fum (sau funinginea) este cărbunele obținut prin arderea incompletă a unor substanțe organice cu mare conținut de carbon, de exemplu, rășini, petrol, naftalină, acetilenă, dar mai ales gaz metan. El este folosit la fabricarea cernelii de tipar, a tușului, la confecționarea creioanelor de desen, la fabricarea articolelor de cauciuc, a ebonitei negre (pentru plăci de patefon) etc.

La noi în țară se fabrică negru de fum din gaz metan, prin ardere incompletă, sau, după o metodă mai modernă, prin disociere termică în Uzinele chimice de la Copșa Mică. Recent a intrat în funcțiune o fabrică de negru de fum la Pitești.

Cărbunele de oase se prepară prin calcinarea în retorte a oaselor degresate. El are un conținut ridicat de săruri minerale, mai ales de fosfat de calciu ; de aceea lasă multă cenușă. Fiind un cărbune poros, este folosit pentru puterea lui adsorbantă.

Cărbunele animal este cărbunele obținut prin calcinarea sîngelui și a resturilor animale, împreună cu carbonat de potasiu. Este un cărbune medicinal.

Toate varietățile de carbon negru : cărbunele de lemn, cocsul, negrul de fum etc., deși se deosebesc de grafit numai prin mărimea cristalelor, au totuși o comportare diferită. Astfel, carbonul negru are o densitate mai mică decât grafitul. Oxigenul îl oxidează la 200°C la bioxid de carbon. De asemenea, el are putere reductoare ; dacă se încălzește un amestec de oxid de cupru (II) cu cărbune, oxidul de cupru este redus la cupru și se dezvoltă oxizi de carbon :



Carbonul negru are o structură poroasă. Din cauza suprafeței mari care rezultă datorită porilor, are putere de adsorbție. El poate adsorbi diferite gaze, de exemplu clorul. Cea mai bună capacitate de adsorbție manifestă cărbunii obținuți din lemn.

Puterea de adsorbție a unui cărbune poate fi mărită prin anumite tratamente, ca de exemplu încălzirea cărbunilor la temperaturi înalte ($800-1\,200^{\circ}\text{C}$) cu vapori de apă, sau, uneori, cu oxigen sau bioxid de carbon. Prin aceasta, numărul porilor cărbunelui se mărește și ca urmare se mărește și suprafața totală a cărbunelui. Cărbunele astfel preparat se numește *cărbune activ*. Un gram de cărbune activ poate avea o suprafață de $300-1\,000\text{ m}^2$, din care cauză poate adsorbi cantități foarte mari de substanțe. De exemplu, 1 g cărbune activ poate adsorbi 234 ml clor, la 15°C .

Puterea de adsorbție variază și cu natura substanței adsorbite. În general, cu cât un gaz are punctul de fierbere mai înalt, cu atât poate fi mai ușor adsorbit, după cum se poate observa din exemplele date în tabela 37.

Tabela 37

Gazul	SO ₂	Cl ₂	NH ₃	H ₂ S	CO ₂	CO	O ₂	N ₂
Gaz adsorbit de 1 g cărbune la 15°C , ml	380	234	181	98,9	47,6	9,3	8,2	8,0
Punct de fierbere, $^{\circ}\text{C}$	-10,1	-34,1	-33,4	-61,8	-78,5	-190	-183	-195,3

Cantitatea de substanță adsorbită variază și cu presiunea gazului (respectiv concentrația, la substanțe dizolvate).

Adsorbția pe cărbune este foarte mult folosită în practică pentru decolorarea unor substanțe (de exemplu siropul de zahăr), pentru purificarea apelor potabile, pentru captarea substanțelor volatile din amestecuri (de exemplu, separare de hidrocarburi) etc. Astfel, dacă într-o eprubetă cu apă slab colorată (cu cerneală, indigo, vin roșu) se introduce o cantitate mică de cărbune activ și se agită, apa se decolorează. Tot așa, dacă într-o eprubetă se agită energic o soluție diluată de amoniac sau de apă de hidrogen sulfurat, cu puțin cărbune activ, mirosul dispăre.

Îndepărtarea substanțelor adsorbite de cărbune (desorbția) se face trecând un curent de abur, sub presiune, prin cărbune. Acesta se usucă apoi și astfel, regenerat, poate fi folosit din nou.

Proprietatea cărbunelui activ de a adsorbi gaze toxice, cum este clorul, și a lăsa să treacă aproape total oxigenul și azotul este aplicată la fabricarea măștilor contra gazelor.

Proprietăți chimice. Carbonul este relativ rezistent din punct de vedere chimic; reactivitatea lui depinde mult de starea lui de diviziune și de modificarea alotropică sub care se găsește.

Carbonul se combină direct numai cu unele elemente. Astfel, se combină cu hidrogenul la temperatura arcului electric și formează hidrocarburi, în special acetilenă. În oxigen arde cu formare de oxizi de carbon; condițiile de oxidare sînt diferite după modificarea în care se găsește carbonul (cărbune, grafit, diamant). Cu sulful se combină la cald formînd sulfura de carbon, CS_2 . Cu azotul se combină numai simultan cu hidrogenul formînd acidul cianhidric, HCN . Cu metalele formează carburi.

Din cauza mării afinități pentru oxigen, carbonul se comportă ca un reducător față de multe substanțe compuse. De exemplu, reduce acidul sulfuric concentrat dînd un amestec de bioxid de carbon și bioxid de sulf, sau vaporii de apă la temperatură ridicată formînd gazul de apă. Datorită proprietății lui de a reduce un mare număr de oxizi metalici, carbonul are o largă întrebuințare în metalurgie pentru obținerea unor metale, în special a fontei.

COMBINAȚIILE CARBONULUI

Numărul combinațiilor carbonului este imens; în combinațiile sale carbonul este în general tetracovalent și numai foarte rar bivalent.

Elementul cu care carbonul se leagă cel mai frecvent este hidrogenul. Combinațiile carbonului cu hidrogenul se numesc *hidrocarburi*. Spre deosebire de hidrurile altor elemente, ca de exemplu HCl sau NaH , la care polaritatea legăturii este mare, legăturile dintre C și H în hidrocarburi sînt nepolare (ceea ce se datorește poziției centrale a carbonului în prima perioadă mică a sistemului periodic).

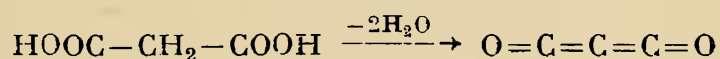
Din cauza proprietății carbonului de a se combina concomitent cu elemente electropozitive și elemente electronegative, el formează combinații derivate din hidrocarburi prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu atomi ai altor elemente, îndeosebi cu atomi cu caracter electronegativ. De asemenea există multe combinații ale carbonului, tot derivate din hidrocarburi, prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu grupe de atomi cu funcțiuni specifice (alcooli, aldehide, acizi etc.).

COMBINAȚIILE CARBONULUI CU OXIGENUL

OXIZII CARBONULUI

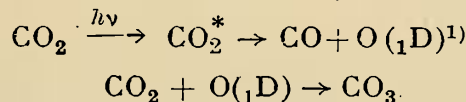
Carbonul formează mai mulți oxizi, din care foarte cunoscuți sînt: *bioxidul de carbon*, CO_2 , care este produsul arderii complete a carbonului, și *oxidul de carbon*, CO , care este produsul arderii lui incomplete.

Mai există un oxid de carbon mai sărac în oxigen, *suboxidul de carbon*, C_3O_2 , care se obține din acid malonic prin eliminare de molecule de apă; de aceea este considerat ca anhidrida acidului malonic:

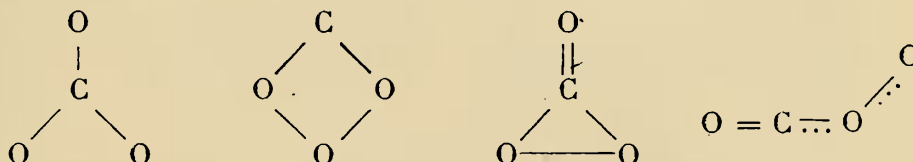


Suboxidul de carbon este un gaz incolor care se polimerizează cu ușurință trecând într-o substanță amorfă de culoare roșie.

Recent (1966) a fost izolat și caracterizat un alt oxid al carbonului, anume *trioxidul de carbon*, CO_3 . El a fost obținut în cantități detectabile spectral, într-o matrice de CO_2 solid, la temperatura de 77°K și mai jos. Reacția esențială este :

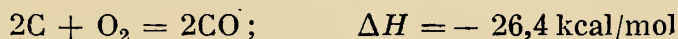


Pe baza unor studii spectrale s-au propus următoarele structuri posibile pentru CO_3 :



OXIDUL DE CARBON, CO

Preparare. Oxidul de carbon se formează la arderea cărbunilor în cantitate insuficientă de aer sau oxigen :



sau prin trecerea bioxidului de carbon peste cărbune înroșit :



Reacția are loc numai la temperaturi înalte (peste 900°C), deoarece altfel echilibrul este deplasat spre stînga. Astfel, dacă printr-un tub (de gresie, porțelan, oțel) ce conține cărbune de lemn în pulbere și este încălzit puternic, se trece un curent de bioxid de carbon, din tub iese oxid de carbon (fig. 159), care poate fi identificat prin aprindere (arde cu o flacără mică albastră).

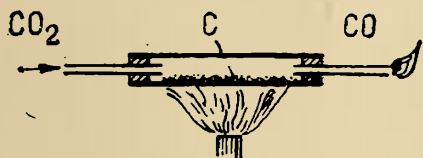
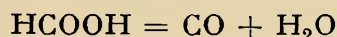


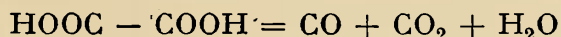
Fig. 159. Reducerea bioxidului de carbon cu cărbune.

Pentru a separa bioxidul de carbon rămas neredus, curentul de gaz este trecut, la ieșirea din tubul de reacție, printr-un tub mic, ce conține puțină calce sodată, sau printr-un vas spălător cu hidroxid de sodiu.

În *laborator*, oxidul de carbon se obține tratînd, la 100°C, acid formic, HCOOH , cu acid sulfuric, acesta avînd acțiune deshidratantă :



În loc de acid formic se poate folosi și acid oxalic, $\text{HOOC}-\text{COOH}$:

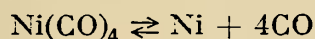


Pentru aceasta, în balonul unui dispozitiv de preparare a gazelor la cald (fig. 160) se tratează acid oxalic cu acid sulfuric concentrat, încălzind pînă la fierbere. Amestecul de gaze care se degajă este trecut printr-un vas spălător ce conține o soluție diluată de hidroxid de sodiu, unde bioxidul

¹⁾ (${}_1\text{D}$) = atomi de oxigen „singlet” produși prin fotoliză.

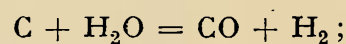
de carbon este reținut; oxidul de carbon trece mai departe și poate fi cules sub apă sau prin deplasarea aerului. (Cînd oxidul de carbon se prepară din acid formic, vasul spălător nu mai este necesar).

Oxidul de carbon pur rezultă prin descompunerea tetracarbonilului de nichel, Ni(CO)_4 , la 200°C :



În industrie, oxidul de carbon se prepară în instalații (*generatoare de gaz* sau *gazogene*) alcătuite în principiu dintr-un cuptor umplut cu cărbune (fig. 161). După aprinderea cărbunelui se introduce prin grătar un curent puternic de aer la $1\,000$ — $1\,200^\circ\text{C}$. Oxigenul din aer oxidează stratul inferior de cărbune la bioxid de carbon, care, ridicîndu-se, trece prin straturi de cărbune înroșit și este redus. Oxidul de carbon format este amestecat cu azotul din aer, cu urme de bioxid de carbon format la început etc. Acest amestec de gaze se numește *gaz de generator*. El are următoarea compoziție medie: 25% CO , 4% CO_2 , 70% N_2 , iar restul de 1% este format din H_2 , CH_4 și O_2 . Puterea lui calorifică este 800 — $1\,100$ kcal/ m^3 gaz. Gazul de generator fiind ieftin, este întrebuințat în industrie drept combustibil.

Dacă în loc de aer se trec vapori de apă peste cărbune înroșit, se obține un amestec de gaze, cunoscut sub numele de *gaz de apă*, care are în medie următoarea compoziție: 40% CO , 5% CO_2 , 50% H_2 și 5% N_2 și CH_4 . Oxidul de carbon rezultă în acest caz prin reducerea apei de către cărbune, la temperaturi peste $1\,200^\circ\text{C}$:



$$\Delta H = 31,4 \text{ kcal/mol.}$$

La temperaturi sub $1\,000^\circ\text{C}$, din reacție rezultă bioxid de carbon:



$$\Delta H = 21,6 \text{ kcal/mol.}$$

Avînd o putere calorifică de $2\,500$ — $2\,800$ kcal/ m^3 gaz, este folosit pentru producerea unei flăcări calde.

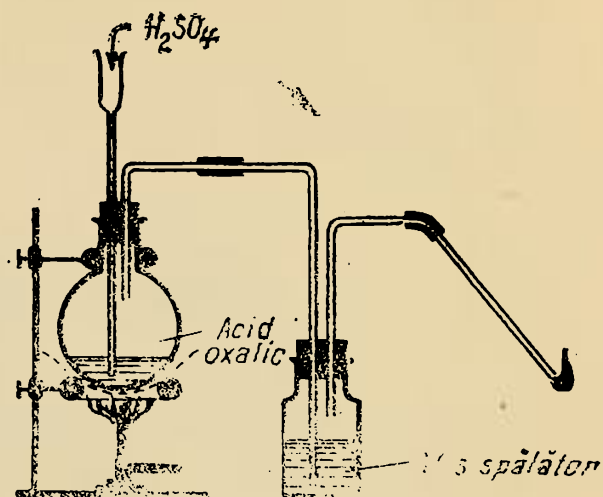


Fig. 160. Prepararea oxidului de carbon în laborator.

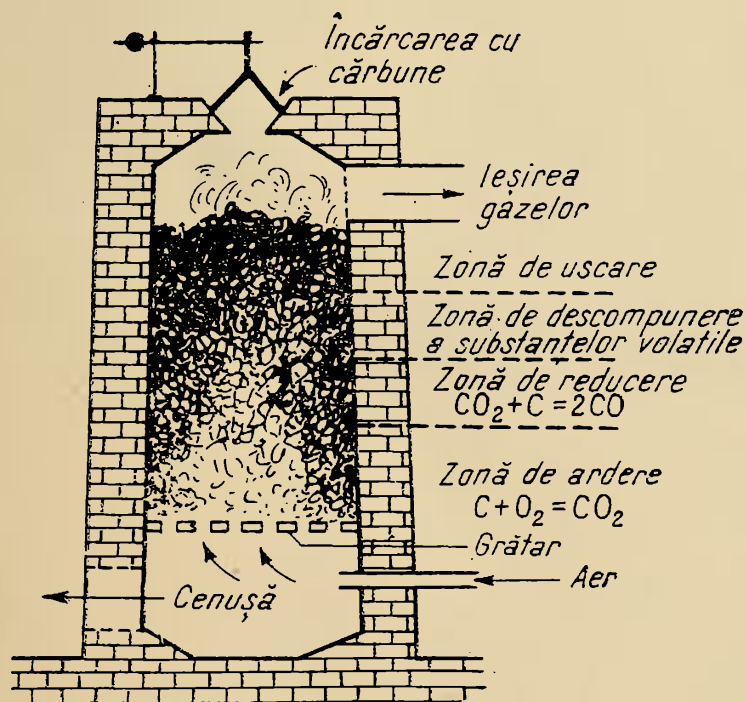


Fig. 161. Schema generatorului de gaz.

Oxidul de carbon din gazul de apă poate fi transformat în bioxid de carbon și hidrogen, dacă se trece împreună cu vapori de apă peste un catalizator :

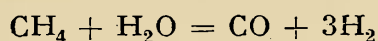


Prin îndepărtarea bioxidului de carbon format rămîne hidrogenul, ce poate fi folosit ca atare.

Gazul mixt este un amestec de gaz de generator cu gaz de apă, obținut prin trecerea concomitentă a unui curent de aer și vapori de apă peste cărbune înroșit. Compoziția lui medie este : 30% CO, 5% CO₂, 15% H₂, 50% N₂. Are o putere calorică de 1 200—1 300 kcal/m³ gaz. Pentru separarea oxidului de carbon din aceste gaze se trece amestecul de gaze sub presiune printr-o soluție de clorură cuproasă.

Dacă în loc de aer se suflă oxigen, o dată cu vaporii de apă, peste cărbune înroșit, se obține un gaz combustibil fără azot, alcătuit în medie din 40% CO, 40% H₂ și 2% CO₂, care poate fi folosit fie pentru obținerea hidrogenului (după separarea oxizilor de carbon), fie drept gaz de sinteză (după îndepărtarea bioxidului de carbon).

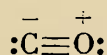
Conversia metanului prin oxidare parțială și tratare catalitică cu vapori de apă, la 850°C :



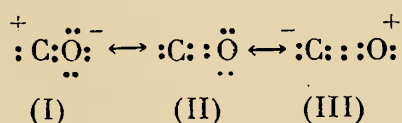
este o metodă modernă de obținere a oxidului de carbon în industrie.

Proprietăți fizice. Oxidul de carbon este un gaz incolor, fără miros și fără gust. Se lichefiază la $-190,5^\circ\text{C}$ și se solidifică la -204°C . Are densitatea 0,967. Este greu solubil în apă (la 20°C se dizolvă 2,3 vol. oxid de carbon în 100 vol. apă), dar solubil în alcool. El nu întreține arderea, însă arde cu flacără albastră.

Structura moleculei de oxid de carbon. Datorită faptului că proprietățile fizice ale oxidului de carbon prezintă o mare analogie cu cele ale azotului (v. „Azotul“), moleculele lor conținând același număr de electroni (sînt izoelectronice sau izostere), s-a considerat că atomii componenți din molecula de oxid de carbon sînt legați printr-o legătură triplă :

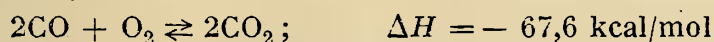


Structura reală a moleculei este însă o structură intermediară între structurile :



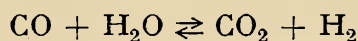
Din valorile pentru distanța dintre atomi (1,13 Å) și momentul electric al moleculei (0,10 D) rezultă că cea mai mare contribuție la structura reală a moleculei o are structura III (50%).

Proprietăți chimice. La temperatura obișnuită oxidul de carbon este puțin reactiv. Încălzit la 700°C , oxidul de carbon arde în aer cu formare de bioxid de carbon :



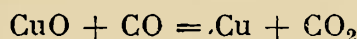
Reacția este reversibilă. Oxidarea se produce mai ușor în prezență de catalizator. Din cauza căldurii dezvoltate, oxidul de carbon este un bun combustibil. Un amestec de oxid de carbon și aer, aprins, detonează.

Prin tratarea oxidului de carbon cu vapori de apă rezultă de asemenea bioxid de carbon :



Peste 830°C echilibrul este deplasat spre stînga.

Caracteristică este puterea reducătoare a oxidului de carbon. Astfel, la temperatură înaltă reduce mulți oxizi metalici pînă la metal. De exemplu, reduce oxidul de cupru la cupru metalic :



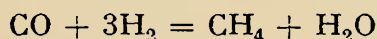
De aceea, dacă printr-un tub de sticlă greu fuzibilă în care se încălzește puternic o cantitate de oxid de cupru, se trece cu viteză foarte mică, un curent de oxid de carbon (fig. 162), rezultă bioxid de carbon (care poate fi identificat prin barbotare în apă de var). Concomitent se observă depunerea de cupru metalic pe peretele interior al tubului.

Pe acțiunea reducătoare a oxidului de carbon se bazează obținerea fontei în furnale.

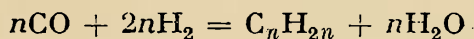
Oxidul de carbon se combină la cald cu sulful formînd oxisulfura de carbon, COS. Tot așa, prin clorurare directă în prezență de catalizatori se formează oxiclorigura de carbon (fosgenul), COCl_2 , un gaz foarte toxic.

Prin hidrogenare catalitică, oxidul de carbon se transformă în diferite produse, după condițiile reacției.

Astfel, la $200 - 300^{\circ}\text{C}$ și presiune normală, în prezența catalizatorilor de nichel sau cobalt, rezultă metan :



La $170 - 200^{\circ}\text{C}$, tot la presiune normală, dar cu catalizator de cobalt activat cu oxid de magneziu și bioxid de toriu, rezultă hidrocarburi nesaturate :



La $180 - 200^{\circ}\text{C}$, sub presiune de 300 at, în prezență de catalizator de ruteniu activat cu carbonat de potasiu, se obțin hidrocarburi saturate superioare :

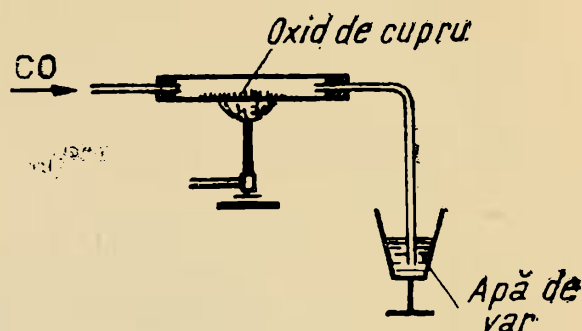
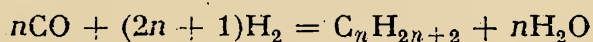
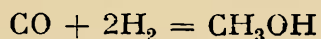
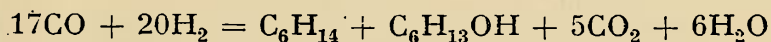


Fig. 162. Reducerea oxidului de cupru cu oxid de carbon, în laborator.

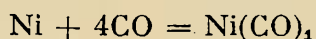
La 200 — 400°C și sub presiune de 200 — 300 at, în prezență de oxid de zinc activat cu cupru și oxid de aluminiu, se obține alcool metilic :



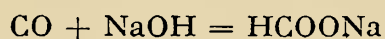
La 200°C și 20 at, în prezență de fier activat cu oxid de aluminiu și carbont de potasiu, se obține un amestec de carbonați sintetici. De exemplu :



Cu unele metale, cum sînt : fierul, cobaltul, nichelul, oxidul de carbon se combină la cald formînd *carbonili metalici*. De exemplu, cu nichelul formează tetracarbonilul de nichel :



Oxidul de carbon reacționează cu hidroxizii alcalini, la temperaturi înalte sau sub presiune, formînd formiați :



fermat de sodiu

Această reacție stă la baza obținerii acidului formic la noi în țară la Combinatul chimico-metalurgic Copșa Mică. (Oxidul de carbon se obține din gazul de sinteză rezultat prin oxidarea parțială a gazului metan.)

Oxidul de carbon formează cu clorura de cupru(I) în mediu de acid clorhidric sau de amoniac o combinație de adiție, $\text{CuCl} \cdot \text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nestabilă. De aceea, pentru a separa oxidul de carbon dintr-un amestec de gaze, acesta este trecut sub presiune printr-o soluție clorhidrică de clorură cuproasă, care reține oxidul de carbon ; micșorînd apoi presiunea, combinația de adiție se descompune punînd oxidul de carbon în libertate.

Proprietăți biologice. Oxidul de carbon este foarte toxic ; de aceea, toate gazele care conțin oxid de carbon sînt toxice. Toxicitatea lui se datorește afinității mari pentru hemoglobina din sînge : cînd este inspirat formează cu hemoglobina carboxihemoglobina și împiedică astfel formarea oxihemoglobinei. Este suficientă o concentrație de 0,3% CO în aer pentru a scădea posibilitatea absorbției oxigenului de către sînge, producînd în modul acesta sufocare (asfixie). O concentrație de 1% CO în aer provoacă moartea.

În caz de otrăvire cu oxid de carbon, cel otrăvit trebuie scos imediat la aer curat și făcută respirație artificială sau trebuie să i se administreze oxigen, care să deplaseze oxidul de carbon din carboxihemoglobină.

Otrăviri ușoare cu oxid de carbon, manifestate prin dureri de cap, oboseală, amețelă pînă la leșinuri, se pot observa cînd se folosește un fier de călcat umplut cu cărbuni sau cînd arderea cărbunilor în sobă nu este completă.

Întrebuințări. Oxidul de carbon este folosit în industrie, sub formă de gaz de generator, gaz de apă sau gaz mixt, drept combustibil, sau pentru reducerea minereurilor. Importante sînt și întrebuințările lui în sinteze industriale, cînd se obțin benzine de sinteză, alcooli, aldehide etc. ; de asemenea, mai folosește la fabricarea fosgenului.

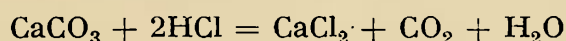
BIOXIDUL DE CARBON, CO₂

Răspîndire în natură. Bioxidul de carbon se găsește liber în atmosferă, însă în cantități mici (0,02—0,04%). În spații închise se poate aglomera în cantități mai mari, din cauza proceselor de ardere și respirație, astfel încît poate stînji respirația.

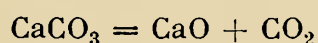
Uneori iese din interiorul pămîntului, formînd „mofete” (cum sînt cele de la Tușnad sau Covasna). Mai ales din crăpăturile din regiuni vulcanice (ca de exemplu la Neapole — Grota Ciinelui) și în regiuni carbonifere ies mari cantități de bioxid de carbon.

Bioxidul de carbon se găsește în stare combinată sub formă de carbonați: *piatră de var* și *marmură*, CaCO₃, *magnezit*, MgCO₃, *dolomit*, MgCO₃·CaCO₃, etc. Dizolvat, bioxidul de carbon se găsește în mai toate apele naturale, mai ales în cele gazoase.

Preparare. În *laborator*, bioxidul de carbon se prepară prin tratarea marmurii (carbonatului de calciu) cu acidul clorhidric; rezultă clorură de calciu și acid carbonic, H₂CO₃, care fiind însă foarte nestabil, se descompune imediat în bioxid de carbon și apă:



În *industrie*, bioxidul de carbon se obține prin arderea completă a cărbunilor, prin fermentare alcoolică, dar mai ales prin calcinarea unor carbonați care se descompun ușor, ca de exemplu piatra de var:



Uneori, bioxidul de carbon este extras din gazele de ardere de la centralele termice înainte de a fi trimise în atmosferă.

Proprietăți fizice. Bioxidul de carbon este un gaz incolor mai greu decît aerul (are densitatea 1,53). Din această cauză el se poate culege în vase ținute cu gura în sus și se poate turna dintr-un vas într-altul prin înlocuirea aerului.

Fiind mai greu decît aerul, bioxidul de carbon se adună în pivnițe, mai ales unde au loc fermentații.

Bioxidul de carbon nu arde și nici nu întreține arderea. De aceea, o lumînare aprinsă se stinge cînd este introdusă într-un vas cu bioxid de carbon. Deoarece bioxidul de carbon nu întreține arderea, nu întreține nici respirația; animalele se sufocă într-o atmosferă de bioxid de carbon. Cînd se coboară în pivnițe adînci, grote, mine etc. trebuie luată o lumînare aprinsă, pentru control.

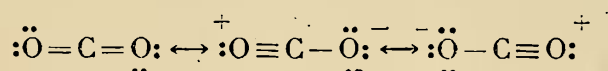
Bioxidul de carbon se lichefiază ușor, chiar numai sub presiune (56,5 at la 20°C). Lichefiat, se poate transporta în cilindri de oțel (de tipul acelor pentru oxigen). Cînd se deschide ventilul unui cilindru umplut cu bioxid de carbon lichid, acesta iese cu presiune și se evaporă. Din cauza destinderii de la presiunea de aproape 60 at la presiunea normală de 1 at (proces care necesită energie) se produce o răcire puternică; bioxidul de carbon se solidifică într-o masă albă ca zăpada. (Această „zăpadă carbonică”

formează o rezervă apreciabilă de frigorii cu care se poate scădea temperatura multor substanțe.)

Bioxidul de carbon este solubil în apă (la 20°C se dizolvă 88 vol. CO₂ în 100 vol. H₂O). Solubilitatea în apă crește cu presiunea și scade cu ridicarea temperaturii. Soluția apoasă de bioxid de carbon are reacție slab acidă, din cauza disociației acidului carbonic format în urma reacției dintre bioxid de carbon și apă :

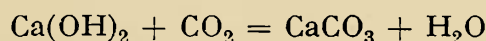


Structura moleculei de bioxid de carbon. Molecula bioxidului de carbon are structura liniară simetrică (nu are moment electric). Deoarece distanța C — O este 1,13Å, deci mai mică decât distanța între un atom de carbon și un atom de oxigen legați prin două covalențe, se atribuie moleculei de bioxid de carbon o structură de rezonanță între structurile :



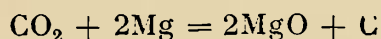
Proprietăți chimice. La temperaturi peste 1 000°C, bioxidul de carbon se disociază în oxid de carbon și oxigen, gradul de disociere crescând cu creșterea temperaturii.

Fiind o anhidridă acidă, bioxidul de carbon reacționează cu oxizi bazici sau baze, formînd carbonați. Astfel, trecut printr-o soluție limpede de apă de var, o tulbură, din cauza formării carbonatului de calciu, insolubil :



Reacția folosește la identificarea bioxidului de carbon.

Bioxidul de carbon este o combinație stabilă. Numai la temperatură înaltă reacționează cu metale puternic electropozitive, cum sînt potasiul, magneziul, zincul, cărora le cedează oxigen. De aceea, dacă într-o atmosferă de bioxid de carbon se introduce o panglică de magneziu aprinsă, ea continuă să ardă ; se formează oxid de magneziu și carbonul este pus în libertate :



Dacă se trece bioxid de carbon peste cărbune înroșit, el este redus la oxid de carbon, reacția fiind reversibilă.

Concentrații mici de bioxid de carbon nu sînt dăunătoare organismului ; astfel, bioxidul de carbon existent în sînge are acțiune excitantă asupra centrilor respiratorii. În cantități mari însă, bioxidul de carbon produce sufocare.

Întrebuințări. Unele întrebuințări ale bioxidului de carbon se pot confunda cu întrebuințările carbonatului de calciu, deoarece în industrie bioxidul de carbon se obține direct prin descompunerea carbonatului de calciu (de exemplu la prepararea carbonatului de sodiu după procedeul cu amoniac).

Bioxidul de carbon este folosit la fabricarea ureei, la fabricarea acidului salicilic (un acid organic întrebuințat la fabricarea unor medicamente, de exemplu a aspirinei), la fabricarea băuturilor gazoase (sifon, limonade, vinuri spumoase, bere etc.).

Deoarece nu întreține arderea, bioxidul de carbon se întrebuințează la stingerea incendiilor produse mai ales de petrol, păcură, benzină, care nu se pot stinge cu apă (aceste produse fiind ușoare, plutesc pe apă, cu care nu se amestecă, și continuă astfel să ardă; aducînd însă peste ele bioxid de carbon, ele sînt izolate de aer și astfel arderea încetează din lipsă de oxigen).

Pentru stingerea incendiilor, bioxidul de carbon se prepară în momentul întrebuințării, prin acțiunea acidului sulfuric sau clorhidric asupra carbonatului de sodiu, în aparate numite *stingătoare* (*extinctoare*).

Scăderea de temperatură produsă prin evaporarea bioxidului de carbon lichid se folosește și la prepararea „zăpezii carbonice“ („gheață uscată“), formă sub care este întrebuințat la instalații frigorifice la conservarea alimentelor.

OXOACIZII CARBONULUI

Cei mai simpli oxoacizi ai carbonului și sărurile lor sînt :

H_2CO_3	— acidul carbonic	$\text{M}_2^{\text{I}}\text{CO}_3$	— carbonați
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	— acidul oxalic	$\text{M}_2^{\text{I}}\text{C}_2\text{O}_4$	— oxalați
HCOOH	— acidul formic	HCOOM^{I}	— formiați
CH_3COOH	— acidul acetic	$\text{CH}_3\text{COOM}^{\text{I}}$	— acetati

După formulele sărurilor neutre ale acestor acizi se observă că acidul formic și acidul acetic sînt monobazici, pe cînd acidul carbonic și acidul oxalic sînt bibazici.

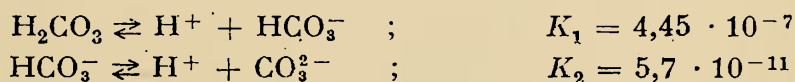
Dintre aceștia, acidul oxalic, acidul formic și acidul acetic sînt studiați în cadrul chimiei organice.

ACIDUL CARBONIC, H_2CO_3

Acidul carbonic se formează prin dizolvarea bioxidului de carbon în apă. Fiind însă foarte nestabil, se descompune în bioxid de carbon și apă (echilibrul reacției este deplasat mult spre stînga), astfel încît în soluție se găsește dizolvată numai o cantitate de acid, care este parțial disociat în ioni :



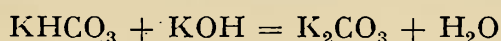
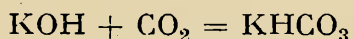
Acidul carbonic este un acid bibazic slab :



Sărurile acidului carbonic — *carbonații* — sînt substanțe stabile.

Ca orice acid bibazic, acidul carbonic formează două tipuri de carbonați: carbonați neutri, $M_2^I\text{CO}_3$, și carbonați acizi, $M^I\text{HCO}_3$, (aceștia din urmă — carbonații de hidrogen și metal — mai sînt cunoscuți sub denumirea veche de *bicarbonați*).

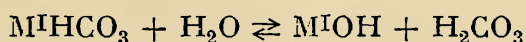
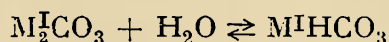
Carbonații alcalini se pot obține prin introducerea unui curent de CO_2 în soluția hidroxidului alcalin respectiv. De exemplu:



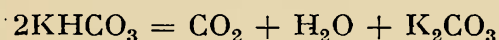
Ceilalți carbonați se obțin prin reacții de dublu schimb între carbonații alcalini și o sare solubilă a metalului respectiv.

Carbonații sînt substanțe solide, cristalizate. Cei neutri sînt greu solubili în apă, cu excepția carbonaților alcalini; cei acizi sînt toți solubili în apă, afară de carbonatul acid de sodiu, NaHCO_3 , care este mai greu solubil.

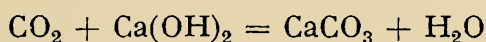
Soluțiile carbonaților au reacție bazică, din cauza hidrolizei:



Prin fierberea soluțiilor, carbonații acizi pierd CO_2 și trec în carbonați neutri:



De exemplu, dacă în apă de var se barbotează un curent de bioxid de carbon, pînă la saturare, la început se formează un precipitat alb de carbonat de calciu:



care, la continuarea barbotării gazului, dispare, deoarece excesul de bioxid de carbon transformă carbonatul neutru de calciu, insolubil, în carbonat acid de calciu, care este solubil:



Prin încălzire, carbonații neutri se descompun în oxidul metalului respectiv și bioxid de carbon:



Excepție fac carbonații alcalini, care la încălzire se topesc fără să se descompună.

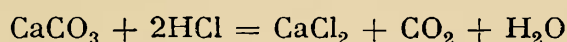
Carbonații acizi ai metalelor alcaline, prin încălzire, trec în carbonați neutri respectivi:



De aceea, la fierbere, din cauza formării carbonatului neutru de calciu, o soluție limpede de carbonat de calciu se tulbură:



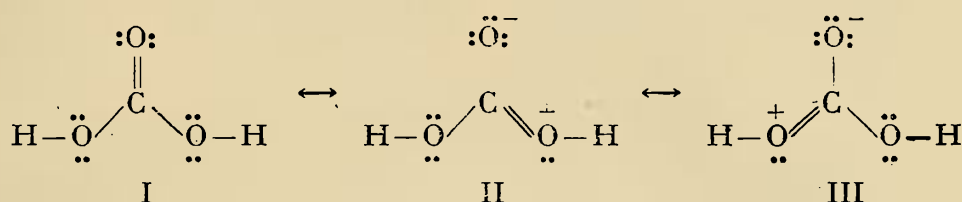
Carbonații, chiar dacă sînt insolubili, reacționează cu acizii și se dezvoltă bioxid de carbon. Se reamintește reacția între carbonatul de calciu și acidul clorhidric :



(care este reacția de recunoaștere a carbonaților).

Dintre carbonați, mai importanți sînt carbonații de calciu, sodiu, potasiu.

Structura moleculei de acid carbonic. Acidul carbonic are o structură intermediară între structurile :



Această rezonanță, uneori inhibată în cazul acidului, este completă în cazul ionului carbonat. Acesta are o structură plană, cu unghiurile între legăturile C—O de 120° și toate cele trei distanțe C—O egale cu 1,30 Å.

COMBINAȚIILE CARBONULUI CU SULFUL, AZOTUL ȘI CU METALELE

SULFURA DE CARBON, CS₂

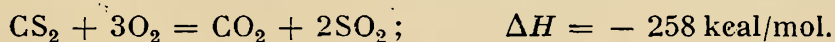
Sulfura de carbon se obține prin trecerea vaporilor de sulf peste cărbune înroșit :



În *industrie* se prepară în cuptoare electrice, vaporii de sulfură de carbon fiind condensați prin răcire.

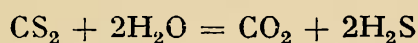
Molecula sulfurii de carbon este liniară, distanța C—S fiind de 1,55 Å. Are o structură de rezonanță de același tip ca și bioxidul de carbon.

În stare pură, sulfura de carbon este un lichid incolor cu miros aromatic; de obicei are însă miros neplăcut de varză stricată, datorită impurităților pe care le conține. Are densitatea 1,26. Sulfura de carbon este foarte volatilă (punctul de fierbere este 46,2°C), iar vaporii ei sînt ușor inflamabili. Arde cu flacără albastră, formînd un amestec de bioxid de sulf și bioxid de carbon :



Temperatura de aprindere a sulfurii de carbon în aer este de 236°C. (Cenușa fierbinte a unei țigarete aprinse poate aprinde vaporii de sulfură de carbon.) Un amestec de vaporii de sulfură de carbon și aer poate exploda ușor.

Sulfura de carbon se descompune la lumină, de unde provine culoarea gălbuie pe care o are în mod obișnuit. Apa o hidrolizează la temperatură peste 400°C :



Oxidantii puternici o descompun cu separare de sulf.

Sulfura de carbon este puțin solubilă în apă ; este însă miscibilă cu alcool, eter și cloroform. Fiind un bun dizolvant pentru iod, fosfor, sulf, uleiuri, grăsimi, rășini, cauciuc etc., sulfura de carbon este întrebuințată în tehnică pentru a extrage grăsimile din substanțele pe care le conțin : uleiuri din plante, esențe din flori, grăsimi din lână (lanolina) etc., cât și pentru dizolvarea cauciucului, rășinilor etc.

Cantități mari de sulfură de carbon se folosesc la fabricarea viscozei și ca insecticid în agricultură. Ea mai servește ca materie primă în chimia organică, pentru prepararea unor combinații, cum este de exemplu tetraclorura de carbon, CCl_4 , un dizolvant tot așa de bun ca și sulfura de carbon, dar care nu este inflamabil.

Mînuirea sulfurii de carbon trebuie făcută cu atenție, deoarece este inflamabilă și toxică.

COMBINAȚII CIANICE

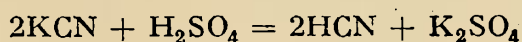
Prin combinații cianice se înțeleg acele substanțe care conțin în moleculă radicalul monovalent $-\text{CN}$. După cum radicalul amoniu, $-\text{NH}_4$, prin proprietățile sale, se aproprie de ionii metalelor alcaline, tot așa radicalul cian, $-\text{CN}$, se aproprie de halogeni.

Radicalul $-\text{CN}$ nu există în stare liberă ; dacă ionul CN^- pierde sarcina electrică, atunci se combină cu alt ion (care a pierdut și el sarcina electrică), formînd dicianul, $(\text{CN})_2$, un gaz incolor, toxic, numit de obicei *cian*.

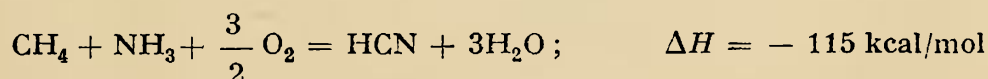
Cea mai importantă combinație cianică este acidul cianhidric, HCN , și sărurile sale, cianurile,.

Acidul cianhidric, HCN , numit și *acid prusic*, se găsește în plante, fie în stare liberă, fie combinat. De exemplu, amigdalina, substanță care se găsește în simburii de migdale, prune etc., este un compus al acidului cianhidric. Gazele de cocserie conțin cantități mici de acid cianhidric.

Acidul cianhidric se prepară prin acțiunea acidului sulfuric asupra cianurii de potasiu :



În *industrie* se obține trecînd un amestec de amoniac (sau chiar azot) și metan, la 1 000°C, peste un catalizator de platină :



Acidul cianhidric este un lichid incolor, care fierbe la $26,5^{\circ}\text{C}$ și are un miros intens de migdale amare. Este miscibil cu apa în orice proporții, la fel cu eterul și alcoolul.

Molecula acidului cianhidric este liniară, distanța C—N fiind de $1,15\text{\AA}$, iar distanța C—H, de $1,06\text{\AA}$.

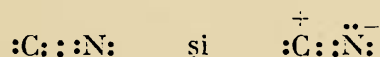
Este un acid slab; de aceea, sărurile sale hidrolizează.

Acidul cianhidric este foarte toxic; 50 mg omoară un om în câteva secunde.

Acidul cianhidric este întrebuințat la prepararea cianurilor alcaline sau a altor combinații cianice, cum și în sinteze din chimia organică. Importantă este folosirea lui la sinteza acrilonitrilului, monomer pentru rășina sintetică poliacrilonitril. Se mai întrebuințează ca antidăunător. Cianurile alcaline se folosesc la extragerea aurului și a argintului prin metoda cianurării. Unele cianuri sînt folosite în galvanotehnică. Întrebuințările acidului cianhidric cît și a sărurilor sale se fac cu deosebită atenție din cauza extremei lor toxicități.

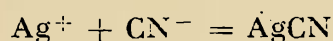
Cianuri Sărurile acidului cianhidric, *cianurile*, au compoziție corespunzătoare formulei $\text{M}^{\text{I}}\text{CN}$. Cianurile sînt clasificate în cianuri ionice, cianuri covalente, cianuri complexe și derivații metalici ai acestor complecși.

Cianurile ionice sînt formate din metale cu caracter electropozitiv pronunțat, cum sînt metalele alcaline (cu excepția litiului) și metalele alcalino-pămîntoase. În ionul de cianură, CN^- , distanța C—N este de $1,05\text{\AA}$ legătura avînd 57% caracter ionic. Structura acestui ion presupune rezonanța între formele :



Cianurile metalelor alcaline sînt ușor solubile în apă; din cauza hidrolizei, soluțiile apoase au o reacție puternică bazică și miros de acid cianhidric.

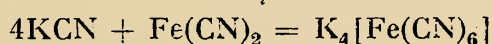
Cianurile covalente sînt formate de metalele cu caracter electropozitiv mai puțin pronunțat, ca de exemplu argintul, cum și de metalele bivalente cupru, nichel, platină, paladiu. Cianura de argint, AgCN , rezultă sub formă de precipitat alb brînzos la tratarea unei sări de argint cu o cianură :



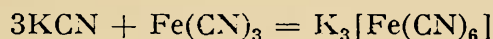
Studii cu raze X au arătat că acest compus are o structură de lanț format din grupe alternative de Ag și CN, $(-\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Ag}-)$.

Cianurile complexe sînt formate, în special, de metalele de tranziție. Ele se caracterizează prin deosebită stabilitate și au proprietăți diferite de cele ale cationilor de la care derivă. În asemenea complecși, metalele prezente sînt bi-, tetra-, hexa- și octo-coordinate. Astfel, Ni în complexul $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ este tetracoordinat; Fe în $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ este hexacoordinat.

Cianuri complexe mai cunoscute sînt : *hexacianoferatul(II) de potasiu*, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, numit înainte *ferocianură de potasiu*, care rezultă din cianură de fier(II) :



cum și *hexacianoferatul (III) de potasiu*, $K_3[Fe(CN)_6]$, cunoscut ca *fericianura de potasiu*, care derivă din cianura de fier[III] :



Sărurile de metale alcaline și alcalino-pămîntoase ale cianurilor complexe sînt solubile în apă ; cele ale ionilor metalelor de tranziție și de Cu(II) formează însă precipitate gelatinoase, insolubile.

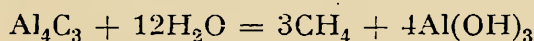
CARBURI

Prin carburi se înțeleg combinațiile carbonului cu un alt element. Deoarece compușii carbonului cu elemente mai electronegative, ca de exemplu halogenii, oxigenul, sulfurul sînt considerați însă de preferință halogenuri, respectiv oxizi, sulfuri, se consideră drept carburi adevărate compușii carbonului cu elemente mai electropozitive.

Pe baza tipului de legătură prezent în moleculă, carburile se clasifică în ionice, covalente și interstițiale.

Carburile ionice sau saline sînt formate de metalele din grupele I, II, și III. Acești compuși se prezintă sub formă de cristale transparente ; în stare solidă nu conduc curent electric. Tratate cu apă sau cu acizi formează hidrocarburi datorită hidrolizei ionilor negativi.

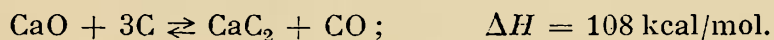
1. Carburi care la hidroliză dau metan, CH_4 , (metanuri) sînt carbura de beriliu, Be_2C , și carbura de aluminiu, Al_4C_3 :



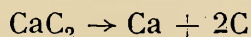
2. Carburi care la hidroliză dau acetilenă, C_2H_2 (acetiluri) sînt carburile unor metale din grupele I, II și III. Ele sînt de tipul M_2C_2 și MC_2 . De exemplu, Na_2C_2 , CaC_2 , Cu_2C_2 , Ag_2C_2 .

Dintre acestea cea mai importantă este carbura de calciu.

Carbura de calciu, CaC_2 numită și *carbide*, se fabrică din var și cărbune, la circa $2\,000^\circ C$:



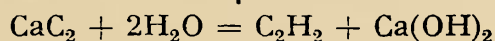
Temperaturi mai joase favorizează reacția în sens contrar ; temperaturi peste $2\,500^\circ C$ sînt nefavorabile, deoarece carbura se descompune :



Fabricația se realizează în cuptoare prevăzute cu electrozi de grafit (fig. 163) prin care trece un curent electric de intensitate pînă la $100\,000\text{ A}$. Gazele ieșite din cuptor, care conțin oxidul de carbon, sînt captate și folosite drept combustibil pentru uscarea materiilor prime.

Carbura de calciu pură se prezintă sub formă de cristale aciculare albe.

Deoarece carbidul tehnic conține impurități, acetilena care se degajă prin acțiunea apei asupra carbidului :



nu este niciodată pură, ci conține printre impurități și hidrogen fosforat, care îi imprimă mirosul neplăcut și poate provoca explozii în instalațiile cu acetilenă.

În țara noastră, carbura de calciu se fabrică la Combinatul chimic din Tirnăveni.

Carbidul este un produs industrial foarte important. În afară de întrebuințarea lui curentă pentru prepararea acetilenei, mai folosește la fabricarea cianamidei de calciu (și de potasiu) și uneori, ca reducător în metalurgie.

Cianamida de calciu, CaCN_2 , se obține prin acțiunea azotului asupra carburii de calciu, la 1100°C :



În stare pură este o masă albă; de obicei are însă o culoare neagră-cenușie.

La temperatură înaltă este descompusă de vaporii de apă:

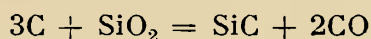


Aceeași descompunere cu produse finale amoniac și carbonat de calciu, se produce în pământ, la temperatura obișnuită, sub acțiunea unor bacterii din sol; de aceea, cianamida de calciu este folosită drept îngrășământ.

3. Carburi care la hidroliză dau un amestec de hidrocarburi nesaturate sînt carburile de toriu, de uraniu și de unele lantanide.

Carburile covalente reprezentative sînt formate de siliciu și de bor.

Carbura de siliciu, SiC , numită și *carborund*, se prepară industrial prin încălzirea în cuptor electric, la circa 2000°C , a unui amestec de cărbune (coals) și bioxid de siliciu:



Carbura de siliciu are densitatea 3,2. Este bună conducătoare de căldură, asemănîndu-se prin aceasta cu grafitul; prin duritatea ei mare se aseamănă însă mai mult cu diamantul.

Carbura de siliciu pură este incoloră; de obicei este însă neagră, din cauza carbonului cu care este amestecată. Este foarte stabilă față de agenții chimici, chiar față de acizii oxidanți. Este atacată numai prin topire cu hidroxizi alcalini în prezența unui oxidant, deosebindu-se prin aceasta de diamant, de care se poate separa în acest mod.

În rețeaua cristalină a carburii de siliciu, atomii de carbon și de siliciu sînt așezați alternativ, fiecare fiind înconjurat tetraedric de ceilalți atomi. La rupura structurii trebuie să se rupă deci un mare număr de legături.

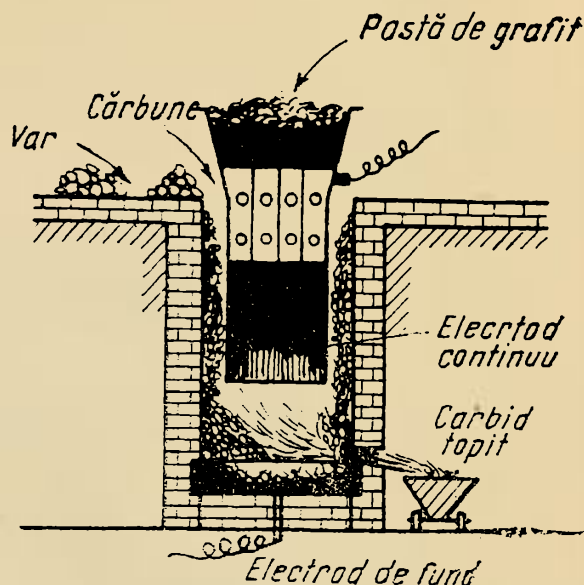


Fig. 163. Cuptor electric pentru fabricarea carbidului.

Așa se explică temperatura de descompunere înaltă (peste 2 200°C), inerția chimică, cum și duritatea foarte mare (9,15) a acestei carburi.

Din cauza durității ei mari se întrebuințează la prepararea prafului și pastei de șlefuit, a diferitelor obiecte dure, la tăiatul sticlei și a porțelanului (în locul diamantului); în electrotehnică, ca rezistențe pentru cuptoare electrice (*silită*) etc. Din carbură de siliciu se pot fabrica creuzete de laborator rezistente la temperatură înaltă și agenți chimici.

Carburi interstițiale sînt formate de metale de tranziție din grupele IV, V și VI. Ele sînt de tipul MC (unde $M = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W}$) și de tipul M_2C (unde $M = \text{V, Mo, W}$), atomii de carbon ocupînd poziții interstițiale în rețelele cristaline ale metalelor, fără a le produce o deformare substanțială. Acești compuși se caracterizează prin opacitate, luciu metalic și conductibilitate electrică mare; au duritate mare, puncte de topire înalte și inerție chimică. Cele de tip MC au rețea cubică compactă, pe cînd cele de tip M_2C au rețea hexagonal compactă.

Metalele de tranziție Mn, Fe, Co, Ni dau carburi de tipul M_3C (cromul formează Cr_3C_2), care, deși formal sînt similare carburilor interstițiale, se deosebesc de acestea prin faptul că reacționează cu apă sau cu acizi diluați dînd hidrocarburi. Din această categorie face parte carbura de fier, Fe_3C , *cementita*, care are deosebită însemnătate în metalurgia fierului (v. „Fierul”).

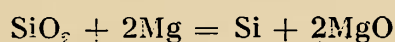
SILICIUL, Si

Răspîndire în natură. Siliciul nu se găsește în stare liberă în natură; în schimb, sub formă de combinații, este cel mai răspîndit element după oxigen: circa 25% din scoarța pămîntului este constituită din siliciu. Compușii cei mai răspîndiți ai siliciului sînt bioxidul de siliciu și silicații.

În lumea minerală, siliciul este elementul caracteristic, după cum carbonul este elementul caracteristic în cea organică; el se găsește și în regnul organic, în anumite plante, cum sînt cerealele, în penele păsărilor, căroră le conferă tărie, în scheletul multor animale marine (diatomee și infuzorii). După moartea acestor animale marine, scheletele lor s-au depus pe fundul mărilor formînd prin sedimentare *kieselgurul*, adică pămîntul de infuzorii.

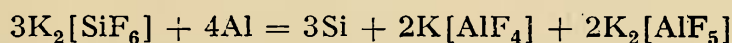
Preparare. Siliciul se obține prin reducerea bioxidului de siliciu sau a halogenurilor de siliciu. Ca reducător pentru bioxid de siliciu nu se poate folosi cărbunele, deoarece ar forma carbura de siliciu.

Reducerea cu magneziu a bioxidului de siliciu dă un siliciu sub forma unei pulberi brune, considerată în trecut siliciu amorf:



Reacția este puternic exotermă. Trebuie evitat un exces de magneziu, deoarece altfel se formează siliciură de magneziu, Mg_2Si .

Reducerea cu aluminiu a bioxidului de siliciu (în condiții anumite) dă un siliciu cristalizat. De asemenea se obține siliciu pur, cristalizat, reducând fluorosilicatul de potasiu cu aluminiu :



Reducerea cu cărbune a bioxidului de siliciu în prezența fierului, în cuptor electric, dă un aliaj de siliciu cu fier (cunoscut sub numele de *ferosiliciu*). Siliciul folosit în tehnică drept siliciu metalic este un ferosiliciu cu 2—5 % fier. Se prepară ferosiliciu și cu circa 25 % fier.

Proprietăți. Siliciul se prezintă fie cristalizat în octaedre cenușii cu luciu metalic și aspect grafitic, fie sub formă de pulbere brună-cenușie.

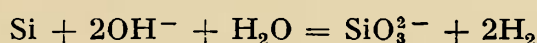
Studiile cu raze X au arătat însă că toate formele sub care se prezintă siliciul și care au fost considerate ca modificări diferite, au la bază aceeași rețea cristalină, având numai mărimi diferite de cristale. Rețeaua cristalină a siliciului este similară rețelei diamantului. Distanța Si—Si este de 2,34 Å.

Siliciul are duritatea 7, astfel încât poate zgîria sticla ; este însă foarte casant, așa încât poate fi pulverizat. Conductibilitatea lui electrică crește cu temperatura.

Reactivitatea siliciului diferă după mărimea cristalelor sale. Siliciul cristalizat în cristale mari este foarte puțin reactiv ; nu reacționează nici măcar cu acidul fluorhidric. Abia la temperaturi foarte înalte se combină cu oxigenul. Cu unele metale formează aliaje. Uneori rezultă combinații între siliciu și metale, *siliciuri* (ca de exemplu, siliciura de magneziu) ; alteori siliciul se dizolvă în metalul topit, separându-se însă la răcire.

Cînd se prezintă ca o pulbere brună-cenușie foarte ușoară, siliciul este mult mai reactiv ; este atacat de acidul fluorhidric și de halogeni.

Sub orice mărime de cristale s-ar prezenta, siliciul reacționează cu ușurință cu hidroxizi alcalini, din cauza tendinței de a trece în ioni de silicați :



Această reacție se produce chiar cu concentrații mici de hidroxid.

Întrebuințări. Siliciul pur se folosește din ce în ce mai mult pentru *semiconductoare*, necesare confecționării tranzistoarelor.

Siliciul tehnic este folosit ca dezoxidant pentru aliajele cu cupru. Întrebuințări au însă aliajele de siliciu, îndeosebi ferosiliciul (ce conține peste 25 % Si) utilizat în metalurgia fontei și oțelului. (Prin căldura dezvoltată la ardere reduce oxidul de fier format prin injectarea aerului în convertizor. Siliciul are și proprietatea de a micșora solubilitatea carbonului în fier topit, favorizînd separarea lui sub formă de grafit). Aliaje de fier cu siliciu sînt folosite în construcția unor aparate chimice antiacide.

COMBINAȚIILE SILICIULUI

Siliciul, ca și carbonul, în combinațiile sale este tetracovalent. El poate forma și combinații coordinative în care este hexacovalent.

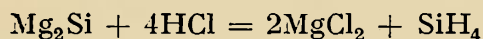
Mai mult decât cu orice alt element, siliciul se combină cu oxigenul, din care cauză bioxidul de siliciu și silicații care derivă de la acesta sînt cele mai răspîndite și mai importante combinații ale siliciului.

Siliciul se poate combina și cu hidrogenul, însă afinitatea lui pentru hidrogen este cu mult mai slabă decât în cazul carbonului.

Atomii de siliciu au proprietatea să se lege între ei, însă în timp ce la carbon, posibilitatea de a forma lanțuri este aproape nelimitată, la siliciu, ea scade chiar de la doi atomi de siliciu în moleculă; aceste combinații ale siliciului sînt nestabile. În schimb sînt stabile combinațiile în care atomii de siliciu sînt legați între ei prin intermediul unor punți de oxigen.

COMBINAȚIILE SILICIULUI CU HIDROGENUL

Silani. Combinațiile siliciului cu hidrogenul sînt interesante prin analogia lor cu combinațiile carbonului cu hidrogenul. Aceste combinații, numite *silani*, se obțin prin descompunerea siliciurii de magneziu cu acid clorhidric:



În realitate, în timpul reacției se formează nu numai monosilanul, SiH_4 , ci un amestec de mai mulți silani, dintre care se cunosc primii șase termeni (monosilanul, SiH_4 , disilanul, Si_2H_6 , trisilanul, Si_3H_8 etc.) Separarea lor se face prin distilare fracționată în aparatură specială, în absența aerului. Primii doi termeni sînt gaze; restul sînt lichide. Silanii sînt foarte nestabili.

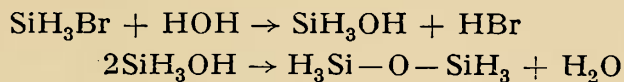
În ceea ce privește formulele lor moleculare și structurale, silanii se aseamănă cu hidrocarburile saturate.

În contact cu aerul, silanii se aprind, reacția fiind foarte energică. Silanii sînt agenți reducători foarte puternici; astfel reduc KMnO_4 la MnO_2 , sărurile de Fe(III) la săruri de Fe(II) . Cu halogenii reacționează energic la temperatura camerei; la temperatură mai înaltă și în prezența unei halogenuri de aluminiu drept catalizator, reacția se produce însă moderat, atomii de hidrogen putînd fi progresiv înlocuiți cu atomi de halogen.

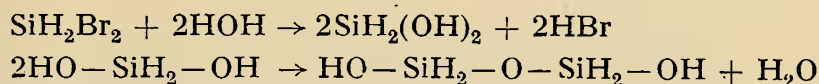
Silanii sînt toxici.

Derivații silanilor. De la silani derivă diferiți compuși rezultați prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu alți atomi sau radicali organici. Astfel, se cunosc derivați halogenați ai silanilor, ca de exemplu de tipul SiHX (analogi cloroformului, CHCl_3). Atomii de halogeni din derivații halogenați sînt reactivi față de apă; ei pot fi înlocuiți prin grupe OH . Compușii respectivi (*silanolii*) sînt însă nestabili; se elimină apă între două molecule

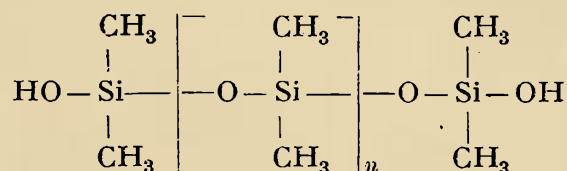
și rezultă compuși în care atomii de carbon sînt uniți prin intermediul unui atom de oxigen (*siloxani*). De exemplu :



sau :



În mod similar, prin hidroliza unor derivați ai silanilor în care atomii de hidrogen sînt înlocuiți cu atomi de halogeni și cu radicali organici alchili (de exemplu metil, $-\text{CH}_3$), rezultă o varietate de derivați cu atomii de siliciu uniți prin intermediul atomilor de oxigen. Asemenea substanțe policondensate, care conțin grupe SiR_2O (în care R reprezintă un radical organic alchil) legate fie în catene, fie în cicluri se numesc *siliconi*. Cei mai simpli siliconi sînt metil-siliconii :



Siliconii cu un grad mic de condensare, — pînă la 10 atomi de siliciu — sînt lichide cu viscozitate mică și transparente. Siliconii cu grad mai mare de condensare, care conțin catene mai lungi, liniare sau ramificate, sînt vîscoși sau cu consistență de pastă ; se folosesc drept lubrifianți, mai ales pentru temperaturi joase, deoarece viscozitatea lor nu variază mult cu temperatura (*ulei de siliconi*). Siliconii cu un grad și mai mare de condensare sînt produse cu aspect de cauciuc (*cauciuc de siliconi*) ; se folosesc ca dielectrice sau ca înlocuitori de cauciuc pentru variații mari de temperaturi (de la -55 pînă la $+300^\circ\text{C}$).

În condiții adecvate de lucru se obțin siliconi în care grupele SiR_2O sînt unite în rețele tridimensionale, ca și la silicați. Asemenea produse au aspect rășinos și sînt folosite ca izolatori electrice (*rășini de siliconi*).

Datorită proprietăților lor interesante, siliconii s-au introdus mult în tehnică ; ei se mai folosesc și pentru a conferi țesăturilor, materialelor de construcții, hîrtiei etc. proprietăți ignifuge și impermeabile.

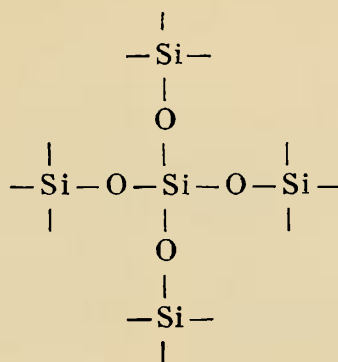
COMBINAȚIILE SILICIULUI CU OXIGENUL

Siliciul formează cu oxigenul două combinații : monoxidul de siliciu, SiO , și bioxidul de siliciu, SiO_2 .

BIOXIDUL DE SILICIU, SiO_2

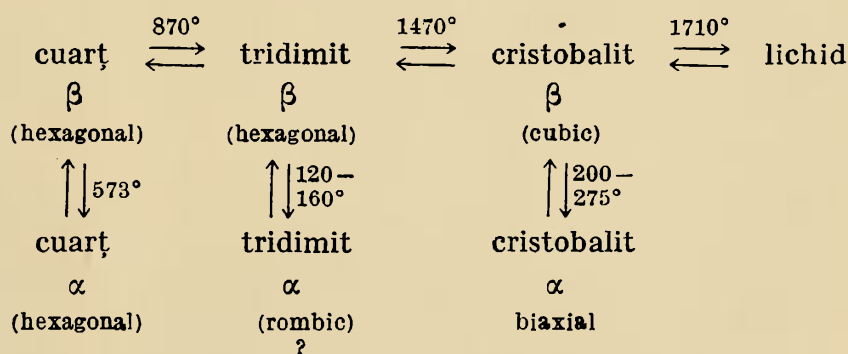
Numele de bioxid de siliciu dat combinației siliciului cu oxigenul, deși uzual folosit, este oarecum nepotrivit, deoarece implică existența unor molecule SiO_2 . În toate formele în care apare însă acest compus,

fiecare atom de siliciu este înconjurat tetraedric de patru atomi de oxigen, fiecare atom de oxigen participând și la un tetraedru vecin :



În modul acesta rezultă o moleculă uriașă în care fiecare atom de oxigen este legat de doi atomi de siliciu. Ca urmare, compoziția stoechiometrică medie a compusului este SiO_2 .

Bioxidul de siliciu există în trei forme cristaline diferite, fiecare prezentînd o modificare de temperatură înaltă (β) și o modificare de temperatură joasă (α) :



Cristobalitul are structura diamantului, atomul de siliciu fiind în locul atomului de carbon; în cuarț și tridimit, dispoziția este elicoidală, așa încît se formează izomeri optici ¹⁾.

Transformarea reciprocă a cuarțului, tridimitului și cristobalitului reprezintă modificări în așezarea particulelor componente, ceea ce necesită ruperea și refacerea unor legături. Asemenea transformări necesită deci energii foarte mari și ele se produc foarte lent. Ca o consecință, toate cele trei forme polimorfe ale bioxidului de siliciu se găsesc în natură, cuarțul α fiind cel mai stabil la temperatură obișnuită. Celelalte forme sînt metastabile. Transformările reciproce între formele α și β ale fiecărui tip structural se produc fără ruperea legăturilor și deci repede și la temperaturi relativ scăzute.

Răspîndire în natură. Bioxidul de siliciu (*silicea*) este foarte răspîndit în natură, atît sub formă cristalizată, cît și amorfă.

¹⁾ Izomeria optică este o formă de izomerie în care izomerii sînt identici în compoziție, constituție, masă moleculară, proprietăți chimice și majoritatea proprietăților fizice, deosebindu-se numai după modul în care deviază razele luminii polarizate. Dacă planul de vibrații este rotit la dreapta, substanța se consideră *dextrogiră*, iar cînd este rotit la stînga, substanța se consideră *levogiră*; dacă planul de vibrații nu este afectat, substanța se consideră *inactivă*.

Cristalizat, bioxidul de siliciu este cel mai răspândit sub formă de cuarț. *Cuarțul* (numit și *cristal de stîncă*) este un bioxid de siliciu transparent (fig. 164), care se găsește în natură ca atare sau în compoziția unor roci : granit, porfir, micașist, gneis etc.

Cuarțul există în cele două forme : *levogir* și *dextrogir*. El prezintă fenomenul de dublă refracție. Duritatea lui este 7.

Cuarțul este străbătut de razele ultraviolete (spre deosebire de sticlă, care nu lasă să treacă aceste raze). Din această cauză este folosit la fabricarea tuburilor în lămpile cu mercur pentru raze ultraviolete. Pentru proprietățile sale optice, cuarțul mai este folosit la confecționarea diferitelor instrumente optice, a unor lentile speciale pentru ochelari etc.

Datorită proprietăților lui piezoelectrice¹⁾, cuarțul este folosit la diverse instrumente electrice.

Prin încălzire peste 1 600°C cuarțul începe să se înmoaie, transformându-se într-o pastă care la răcire devine amorfă ca și sticla (*sticla de cuarț*). Această proprietate permite cuarțului să fie prelucrat, ca și sticla, prin turnare și suflare.

Datorită proprietății sale de a avea un coeficient de dilatare foarte mic, cuarțul se întrebuințează la ustensile de laborator : creuzete, pahare, tuburi, aparate optice etc.

Sub formă de nisip, cuarțul se folosește la prepararea mortarului de var, a cimentului, în industria sticlei și a porțelanurilor ; apoi, ca materie primă pentru carborund, ferosiliciu, silicat de sodiu (sticla solubilă) etc.

Bioxidul de siliciu cristalizat poate fi colorat cînd conține diferiți oxizi metalici. Varietăți de bioxid de siliciu colorat (folosite ca pietre semi-prețioase) sînt : *ametistul*, de culoare albastră-violetă ; *citrinul*, de culoare galbenă ; *cuarțul fumuriu*, brun ; *morionul*, negru ca smoala ; *aventurina* conține foițe de mică, astfel încît sclipește etc.

Bioxidul de siliciu *amorf* este o pulbere albă care se obține prin deshidratarea gelurilor de silice. În natură există o varietate de bioxid de siliciu hidratat formată din resturi de schelete de diatomee (infuzorii), de unde numele de *pămînt de infuzorii* sau *kiselgur*. Acesta se prezintă sub formă de pulbere albă-cenușie sau brună și are o mare putere de absorbție. Kiselgurul este folosit ca material izolant termic și izolant acustic, ca adaos la fabricarea săpunului și a hîrtiei de împachetat. Din cauza porozității lui mari, kiselgurul se întrebuințează ca material filtrant și la fabricarea dinamitei (cînd se împregnează cu nitroglicerină), la fabricarea pietrei ponce sintetice etc. În industria ceramică este folosit, în amestec cu caolinul, la fabricarea faianței.



Fig. 164. Cristal de stîncă.

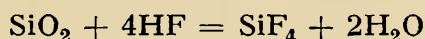
¹⁾ Piezoelectricitate înseamnă dezvoltare de electricitate prin compresiunea lamelor de cuarț.

Tripoli sau *pământelul* este înrudit cu kiselgurul. Se folosește la polizarea și șlefuirea metalelor, a pietrelor, ca adaos de umplură în compoziția unor săpunuri, a cauciucului etc.

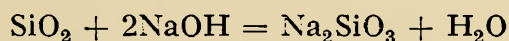
Opalul este o varietate de gel de bioxid de siliciu diferit hidratat. Prin încălzire pierde apa pe care o conține; de aceea, dacă se încălzesc bucățele de opal într-o eprubetă, se aud trosnituri, iar pe pereții eprubetei se depun picături de apă.

Calcedonia este o varietate de bioxid de siliciu, care a pierdut apa de cristalizare; ea poate avea culori diferite din cauza impurităților pe care le conține: *agatul* este o varietate de calcedonie formată din zone concentrice diferit colorate; *onixul* are straturi alternative albe și negre; *jaspul* este colorat galben până la roșu-brun din cauza compușilor de fier; *cremenea* sau *silexul*, o varietate de calcedonie care a fost folosită ca piatră de amnar încă din timpurile preistorice, este uneori colorată în negru din cauza cărbunelui conținut. Se folosește la mori cu bile și în ceramică.

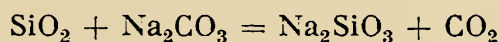
Proprietăți. Bioxidul de siliciu se comportă ca anhidrida acizilor silicici. El nu reacționează însă direct cu apa, în care este insolubil. Dintre acizi este atacat numai de acidul fluorhidric, cu care formează întâi tetrafluorura de siliciu, SiF_4 , și, mai departe, acidul hexafluorosilicic, H_2SiF_6 :



Bioxidul de siliciu reacționează cu hidroxizii alcalini; se formează un silicat alcalin (respectiv un metasilicat alcalin):



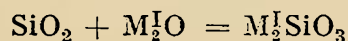
Fiind nevolatil, bioxidul de siliciu înlocuiește anhidridele volatile din sărurile lor. Astfel, prin topire cu carbonat de sodiu se obține silicat de sodiu și bioxid de carbon:



Prin topire cu cărbune, bioxidul de siliciu este redus și rezultă carbura de siliciu, SiC .

SILICAȚII

Compoziția silicaților. Silicații rezultă prin topirea bioxidului de siliciu cu oxizi bazici (sau cu săruri ale unor acizi volatili), la cald. După proporțiile în care au loc aceste combinații, se cunosc un număr mare de silicați. Cei mai simpli sînt *metasilicații*, M_2SiO_3 , și *ortosilicații*, M_4SiO_4 ; ei conțin un mol SiO_2 față de un mol, respectiv, doi, de oxid bazic, M_2O :



Silicații care conțin la un mol M_2O doi sau mai mulți moli SiO_2 se numesc *disilicați*, *trisilicați* etc. (*polisilicați* $M_2O \cdot nSiO_2$).

Pentru simplificarea formulelor, compoziția acestor silicați se reprezintă deseori (în mineralogie și în chimia silicaților) sub forma unei combinații de bioxid de siliciu cu oxizi bazici. De exemplu, silicatul de sodiu, Na_2SiO_3 , se poate scrie $Na_2O \cdot SiO_2$; nefelinul, $Na[AlSiO_4]$, se scrie $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ etc. Dacă silicatul conține și apă de cristalizare, acesta se notează în mod obișnuit. Astfel, formula argilei este $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.

Deși după compoziția lor, silicații derivă de la diferiți acizi silicici, nu se cunosc decît un număr limitat de asemenea acizi liberi. Astfel, în anumite condiții, în soluții apoase poate exista acidul ortosilicic, H_4SiO_4 , dar în concentrație mică; el este foarte nestabil și trece de cele mai multe ori în compuși polimerizați, solizi, insolubili în apă. Asemenea compuși sînt considerați ca rezultați prin condensarea produsă de eliminarea unei molecule de apă între cîte două molecule de acid silicic, ceea ce duce

la formarea de legături : $\begin{array}{c} | \quad | \\ -Si-O-Si- \\ | \quad | \end{array}$. De asemenea, ca acizi silicici

cu compoziție definită, mai pot fi obținuți *acidul metasilicic*, H_2SiO_3 , și *acidul disilicic*, $H_2Si_2O_5$. Prin acidularea unor soluții de silicați alcalini se formează întîi acid silicic într-o formă monomoleculară, solubilă în apă (*acid ortosilicic*). Acesta, cu timpul, se condensează treptat cu eliminare de apă, astfel încît la urmă precipită agregate macromoleculare insolubile în apă. Uneori nu are, însă, loc precipitarea, ci se formează soluții coloidale de acid silicic. Acestea sînt foarte stabile. Dacă unei soluții coloidale de acid silicic i se adaugă însă un electrolit, se depune imediat un precipitat gelatinos. (De aceea, pentru a păstra soluțiile coloidale de acid silicic trebuie să se îndepărteze din ele electroliții prezenți, ceea ce se poate realiza prin dializă.)

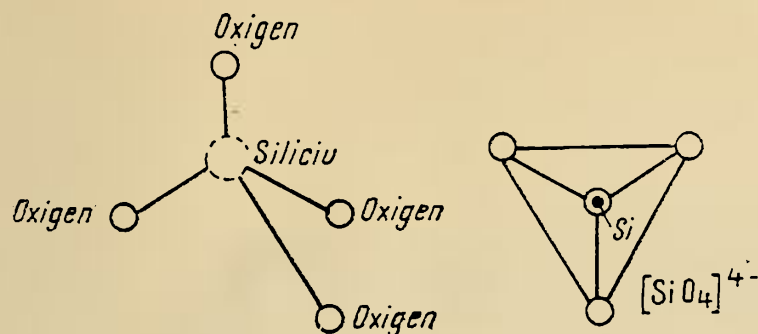
Gelurile de silice proaspăt preparate pot conține pînă la 330 mol H_2O la un mol SiO_2 . Asemenea geluri menținute în aer uscat (sau în exsicator) cu timpul pierd aproape toată apa și se transformă în mase pulverulente.

În gelul de silice, apa este legată fizic. Ca dovadă, la uscarea gelului rămîn spații goale, care pot accepta apoi un alt lichid, în volum corespunzător volumului de apă cedat.

Gelurile de silice, mai ales *xerogelurile* (denumire dată gelurilor uscate), din cauza suprafeței interne foarte mari, au putere de adsorbție similară cărbunelui activ. Ele sînt folosite pentru adsorbția vaporilor la rafinarea lichidelor, drept suport pentru catalizatori, în medicină etc.

Structura silicaților. Structura silicaților este foarte complexă. Ea a fost lămurită în mare măsură cu ajutorul studiilor cu raze X.

Atomii de siliciu și de oxigen care alcătuiesc anionii silicaților sînt astfel așezați, încît atomii de oxigen formează un tetraedru în jurul atomului de siliciu (distanța $Si-O$ este de 1,6 Å). Uneori aceste tetraedre, formate de anionul ortosilicat, $[SiO_4]^{4-}$, sînt izolate. De cele mai multe ori, tetraedrele sînt însă asociate între ele în diferite moduri, formînd

Fig. 165. Anionul ortosilicat $[\text{SiO}_4]^{4-}$

cicluri de 3, 4, 5 unități, lanțuri lungi, benzi plane, rețele tridimensionale (fig. 165, 166, 167). Tetraedrele sînt legate între ele prin intermediul unui atom de oxigen care devine comun la două tetraedre.

Ortosilicați simpli. Unii silicați conțin anioni simpli $[\text{SiO}_4]^{4-}$, individuali (fig. 165), cationii asociați fiind coordinați

cu atomi de oxigen, după numărul de coordinație al cationului. De exemplu, la Be_2SiO_4 , cationii sînt înconjurați tetraedric de patru atomi de oxigen; la Mg_2SiO_4 , cationul are numărul de coordinație șase, adică este înconjurat octaedric de șase atomi de oxigen. Legăturile M—O au caracter intermediar, între ionic și covalent.

Anioni neciclici. Unii silicați conțin anioni de silicați condensați, adică formați prin combinarea a două sau mai multe tetraedre SiO_4 , prin participarea atomilor de oxigen. Cel mai simplu anion condensat este

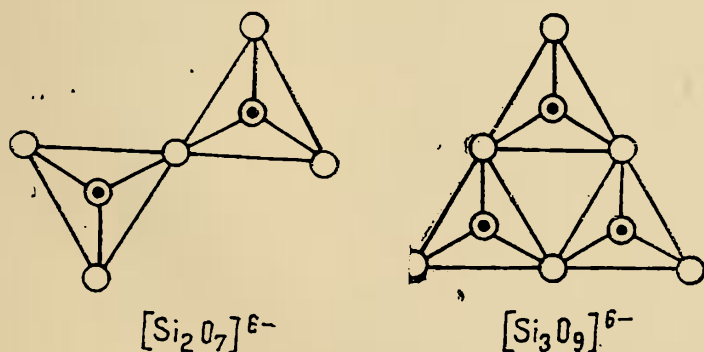
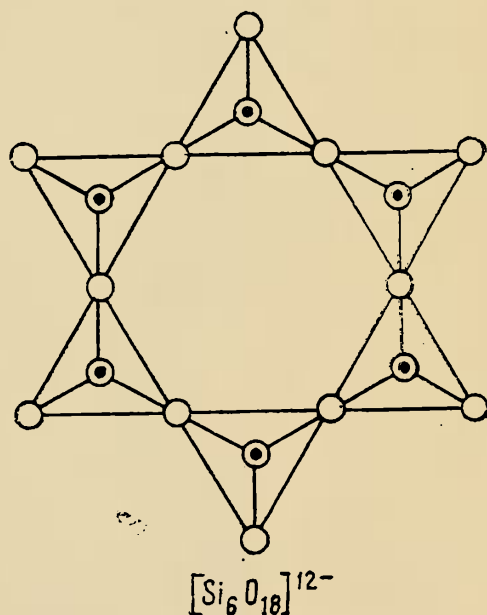
Fig. 166. Anionul piro-silicat $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 

Fig. 167. Anioni ciclici.

ionul de piro-silicat, $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ (fig. 166) care se găsește, de exemplu, în *thorveitit*, $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$.

Anioni ciclici. Anionii $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ și $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ au structuri ciclice (fig. 167). Anionul $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ se găsește în *wolastonit*, $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$; anionul $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ se întâlnește în *beril*, $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$.

Anioni în lanțuri. Legarea tetraedrelor SiO_4 în lanțuri duce la structuri cu compoziția $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$, cînd lanțurile sînt simple (fig. 168), și la structuri cu compoziția $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n^{4n-}$, cînd lanțurile sînt duble (fig. 169). Structura

$[\text{SiO}_3]_n^{2-}$ este caracteristică *piroxenilor* (de exemplu *enstatit*, MgSiO_3 , sau *spodumen*, $\text{LiAl}[\text{SiO}_3]_2$, pe cînd structura $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6-}$ este caracteristică *amfibolilor* [de exemplu *tremolit*, $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$]. În piroxeni, lanțurile $[\text{SiO}_3]_n^{2-}$ sînt legate în paralel prin cationi, după cum în amfiboli, benzile $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6-}$ sînt legate în paralel prin cationi.

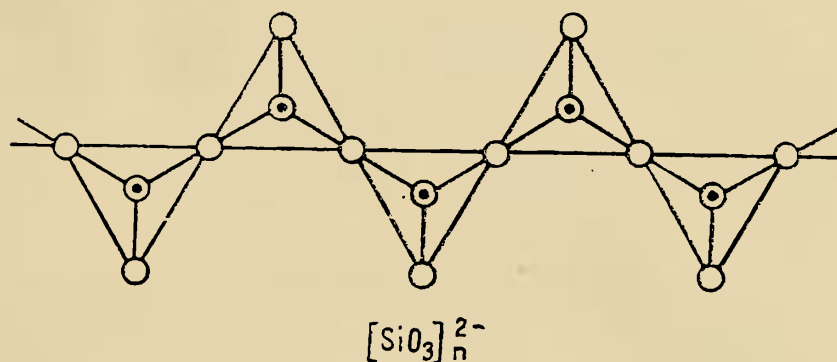


Fig. 168. Anioni în lanțuri simple.

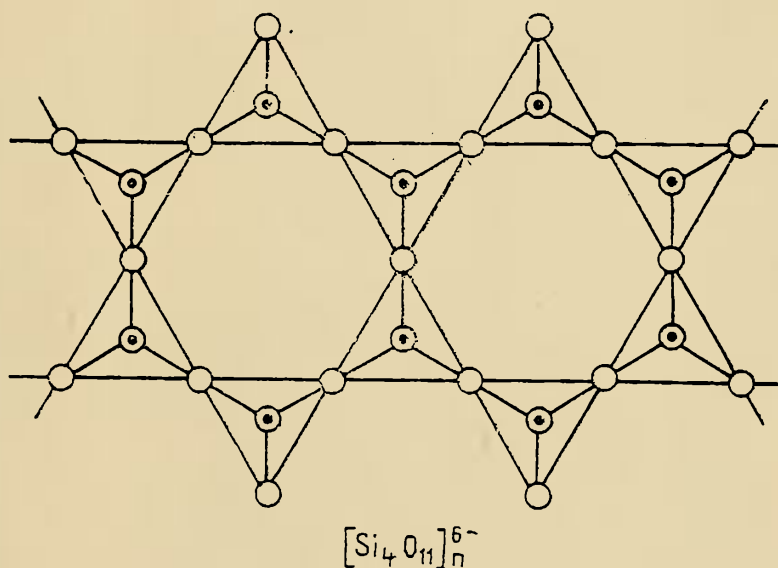


Fig. 169. Anioni în lanțuri duble.

Anioni în straturi. Tetraedrele SiO_4 se pot uni în rețele bidimensionale dînd structuri cu compoziția $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n^{2-}$. Asemenea structuri se caracterizează prin repetarea unităților ciclice Si_6O_{18} (fig. 170). Trei atomi de oxigen devin participanți la alte tetraedre; numai un singur atom este neparticipant și se comportă ca și cînd ar avea o valență liberă. Straturile individuale sînt legate între ele prin forțe electrostatice incluzînd cationii prezenți. Aceste forțe sînt slabe în comparație cu forțele din fiecare strat și se exercită la distanțe mai mari. De aceea, mineralele caracterizate prin acest tip de aranjament clivează cu ușurință (de exemplu mica).

Anioni în rețele tridimensionale. Participarea completă a tuturor atomilor de oxigen din tetraedrele SiO_4 duce la rețele tridimensionale (spațiale), fiecare atom de siliciu fiind comun la două tetraedre. Acest

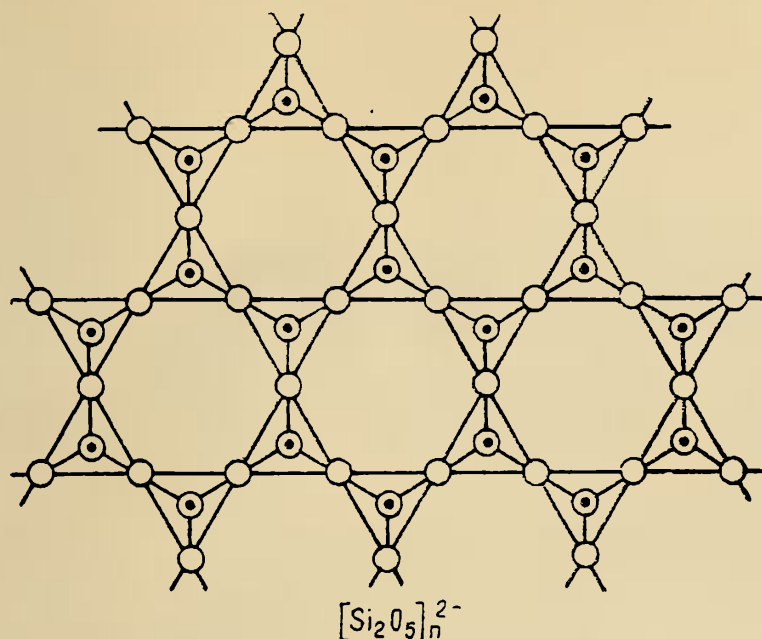


Fig. 170. Anioni în straturi.

tip de structură este caracteristică bioxidului de siliciu, formula lui empirică fiind $[\text{SiO}_2]_n$.

Uneori, o parte din atomii de siliciu din rețelele tridimensionale sînt înlocuiți cu atomi de aluminiu (care au dimensiuni apropiate). O asemenea înlocuire izomorfă formează rețele $(\text{Si},\text{Al})\text{O}_2$ încărcate negativ (sarcina negativă suplimentară se datorește faptului că se mențin cei patru atomi de oxigen, dar aluminiul are numai trei electroni de valență, pe cînd siliciul are patru electroni). De aceea, pentru men-

ținerea neutralității electrice este necesară prezența unor cationi suplimentari, distribuiți uniform în rețea.

Aluminosilicații cu asemenea structură sînt *feldspații*, *zeoliți*, *ultramarinele* etc.

Cationii se găsesc răspîndiți în scheletul format de anionii de silicați. Repartiția lor în silicați depinde de volumul lor; uneori cationii se pot înlocui fără ca structura de bază a silicaților să se modifice. Este interesant că aluminiul poate avea rol atît de cation Al^{3+} , cînd este înconjurat de șase (sau chiar cinci) atomi de oxigen, cît și de component structural, în locul siliciului, cînd este înconjurat de patru atomi de oxigen.

Răspîndirea silicaților în natură. Silicații sînt foarte răspîndiți în natură, scoarța pămîntului fiind alcătuită în cea mai mare parte din silicați și bioxid de siliciu. Dintre silicații existenți în natură, majoritatea sînt polisilicați.

Sub acțiunea aerului și a apei rocile fiind supuse unei continue transformări și distrugerii, — fenomen cunoscut în general sub numele de *dezagregare* (*degradare*), — se sfărîmă mecanic pînă la dispersare coloidală; concomitent se produce și un proces chimic de hidroliză, a unei părți din silicați, cînd rezultă geluri. Cel mai ușor se dezagregă feldspatul. Sub acțiunea agenților atmosferici, oxizii alcalini ai feldspatului sînt îndepărtați și astfel, în cele din urmă, rămîn silicați de aluminiu hidratați, adică argile.

Cînd dezagregarea rocilor este și mai înaintată, se descompun și silicații de aluminiu; hidroxidul de aluminiu este duse de ape și rămîne numai componentul silicaților cel mai greu acceptabil, anume SiO_2 , sub formă de nisip.

Feldspații sînt cele mai răspîndite minerale din natură, formînd aproape două treimi din scoarța pămîntului.

În funcție de dimensiunile cationilor se deosebesc două tipuri de feldspați. Un tip este reprezentat caracteristic prin *ortoclaz*, KAlSi_3O_8 ,

și *celsian*, $\text{BaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_8$, iar celălalt tip, prin *albit*, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, și *anortit* $\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_8$. În ortoclaz și albit, o pătrime din centrele tetradrelor sînt ocupate de atomi de aluminiu, pe cînd în *celsian* și *anortit*, înlocuirea este pe jumătate, ceea ce necesită prezența unor cationi cu sarcină mai mare pentru menținerea neutralității electrice. Pentru a ilustra proporția în care atomii de siliciu sînt înlocuiți cu atomi de aluminiu, mineralele mai pot fi formulate în forma $\text{K}[(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_3]$, respectiv $\text{Ca}[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_2]$. Datorită diferențelor de dimensiuni ale cationilor (K^+ , Ba^{2+} sînt mai mari decît Na^+ , Ca^{2+}), simetria structurală este modificată.

Mica este de asemenea un silicat de aluminiu și de diferite alte elemente; compoziția ei este complicată și variată. De exemplu, *muscovitul*, o varietate de mică, are compoziția $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$, iar *biotitul* are compoziția $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})](\text{OH}, \text{F})_2$.

Forțele electrostatice exercitate între ionii pozitivi și straturile negative fac ca mica să fie mai dură decît caolinul și talcul; datorită structurii sale lamelare, care se menține, mica prezintă proprietatea specifică de clivaj.

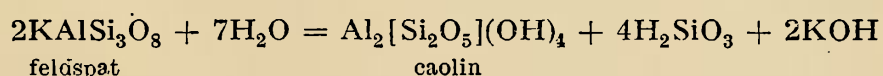
Argilele sînt mase care în stare uscată sînt pămîntoase și moi, iar în stare umedă sînt plastice. (Prin plasticitate se înțelege însușirea pe care o au unele materiale să mențină deformarea produsă de o anumită presiune, chiar după îndepărtarea acestei presiuni.)

După natura rocii din care au rezultat, argilele au o compoziție foarte diferită; în afară de componentele principale: Al_2O_3 , SiO_2 și H_2O , argilele folosite în ceramică mai conțin și minerale dispersate coloidal, care au fost duse împreună de apă și apoi depuse. Cea mai obișnuită argilă (*lutul* sau *argilă feruginoasă*) conține oxizi de fier. Culoarea ei variază între galben și roșu. Se întrebuintează foarte mult pentru fabricarea cărămizilor și a oalelor ordinare. Cînd argila este amestecată cu piatră de var și nisip se numește *marnă*.

Argilele au o structură microcristalină; ele pot reține apă și săruri în spațiile rețelelor cristaline, formînd rezervele din care plantele își iau din sol cea mai mare parte din hrana lor.

Argilele nu au un punct de topire definit; prin încălzire ele se înmoaie. După ardere, apa nu mai are nici o acțiune asupra lor. Argilele sînt greu atacate de acizi și de baze.

Caolinul este un silicat de aluminiu hidratat, rezultat din feldspați. Caolinizarea este un proces chimic, care poate fi redat în esență prin reacția:



Caolinul este alb și are o plasticitate mai redusă decît a argilelor. El este materia primă pentru fabricarea porțelanului.

Caolinul conține drept component principal *caolinitul*, o combinație cristalină cu compoziția $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, adică: $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$.

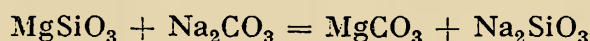
El este alcătuit din straturi neutre din punct de vedere electric, care pot aluneca cu ușurință unele peste altele, în diferite plane, ceea ce imprimă mineralului caracteristicile de clivaj și impresia de unsuros la pipăit.

Prin încălzire sub presiune, în mediu slab alcalin, caolinul se transformă în *montmorilonit*, $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sau $\text{Al}[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Acesta are structură lamelară ca și caolinul. În natură, montmorilonitul apare sub formă de component principal al *bentonitei*. El are multe întrebuințări industriale, de exemplu la prepararea catalizatorilor pentru obținerea benzinelor cu cifră octanică mare. Bentonita este folosită ca umplutură la unele săpunuri, ca stabilizator de suspensii, ca mediu filtrant etc.

Prepararea și proprietățile silicaților. În laborator și în tehnică, silicații se prepară prin topirea bioxidului de siliciu cu oxizi bazici, respectiv carbonați, în raporturi de masă bine stabilite.

Numai silicații alcalini sînt solubili în apă; soluțiile apoase ale silicaților alcalini, din cauza hidrolizei, au reacție puternic bazică. Mulți silicați, practic insolubili în apă, sînt solubilizați de acizi tari; în special acidul fluorhidric atacă silicații.

Silicații greu solubili pot fi trecuți în silicați solubili prin topire cu carbonat de sodiu (topire alcalină):



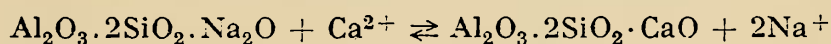
Aceasta este metoda curentă în laborator și tehnică pentru a solubiliza silicații greu solubili.

Întrebuințări. Silicații au importanță deosebită în tehnică.

Zeoliții sînt aluminosilicați de sodiu hidratați, cristalini, naturali; alcătuiți din rețele $[(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_2]_n$; în comparație cu feldspații, structura rețelelor zeoliților este mai puțin compactă. Caracteristic acestor aluminosilicați este capacitatea de a schimba cationii lor cu alți cationi (de exemplu Ca^{2+} , Mg^{2+}) din soluțiile sărurilor cu care vin în contact. Astfel, dacă un zeolit avînd cationul A^+ este introdus într-o soluție care conține un cation B^+ , se stabilește o distribuție la echilibru a fiecărui cation între zeolit și faza apoasă; această distribuție la echilibru se realizează foarte repede datorită structurii poroase a zeolitului, care permite trecerea rapidă a ionilor în și din zeolit. Proprietățile de schimb reversibil au făcut ca zeoliții să fie folosiți pentru dedurizarea apelor și pentru separări de ioni. Zeoliții au fost primii *schimbători de ioni* descoperiți. Ulterior s-au preparat și pe cale de sinteză.

Prin topirea cuarțului cu caolin și carbonat de sodiu rezultă mase poroase, care au proprietatea mai accentuată decît aluminosilicații naturali de a-și schimba ionii de Na^+ cu cantități echivalente de ioni de Ca^{2+} sau Mg^{2+} , de unde și numele lor de *permutiți* (de la „permutare“).

Reacțiile de schimb sînt reversibile:



De aceea, pentru regenerare, permutiții sînt tratați cu o soluție de clorură de sodiu. Sînt folosiți pentru dedurizarea apelor industriale.

Puterea de schimb a permutițiilor se datorește faptului că ionii alcalini nu ocupă poziții fixe în rețeaua cristalină. (Tetraedrele de SiO_4 și AlO_4 sînt dispuse într-un sistem inelar. În interiorul canalelor formate se găsesc ionii alcalini, respectivi cei alcalino-pămîntoși care, neocupînd poziții fixe, se pot schimba ușor între ei.)

O utilizare recentă a zeoliților și permutițiilor se bazează pe proprietatea lor de *adsorbanti selectivi*. Dacă gelul de aluminosilicat de sodiu, cu compoziția $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ este încălzit la 350°C , sub vid, apa de hidratare se îndepărtează și rezultă o substanță cristalină cu simetrie cubică, în care tetraedrele AlO_4 și SiO_4 sînt astfel legate între ele, încît formează cavități de anumite dimensiuni începînd de la $2\text{\AA}$. Aceste cavități, care în stare hidratată sînt ocupate cu molecule de apă, în stare anhidră pot fi ocupate de diferite molecule cu care zeolitul vine în contact, în special cu moleculele ale căror dimensiuni sînt foarte apropiate de cele ale cavităților. Aceste molecule sînt menținute în cavități prin forțe de atracție de tip electrostatic și van der Waals.

Zeoliții sînt capabili să absoarbă și să rețină numai moleculele avînd astfel de dimensiuni, încît tocmai să intre în cavități. Prin această absorbție selectivă zeoliții se comportă ca adevărate site, de unde și numele ce li s-a dat de „*site moleculare*”.

Sticla solubilă se obține prin topirea la temperatură înaltă, a nisipului de cuarț cu carbonat de sodiu sau de potasiu (în raport de 1 mol oxid alcalin la 3 — 5 mol SiO_2); prin urmare, este un silicat de sodiu sau de potasiu. Ea are aspectul sticlei, însă este solubilă în apă, de unde și numele de sticlă solubilă. Se prezintă în bulgări (de culoare albastră, cînd este silicat de potasiu, și incoloră cînd este silicat de sodiu).

Sticla solubilă are întrebuințări ca liant într-un chit special, necesar în industria chimică, sau ca liant pentru praful de șamotă cu care se cîptușesc cuptoarele pentru fabricarea oțelului, apoi la fabricarea unor calități de hîrtie pentru incleiere etc. Deoarece nu arde, se întrebuințează pentru impregnarea diferitelor obiecte, pentru a fi apărute contra focului (de obicei se impregnează lemnul, diferite țesături expuse primejdiei incendiilor. În industria alimentară se folosește la conservarea ouălor (silicatul de sodiu astupă porii cojii oului, formînd un înveliș impermeabil).

Sticla este un amestec de bioxid de siliciu cu silicați ai diferitelor metale. Neavînd o compoziție chimică unitară, sticla nu are un punct de topire definit; devine lichidă pe la 1400°C . Înainte de a deveni lichidă, se înmoaie trecînd prin toate gradele de viscozitate, ceea ce îi permite să fie prelucrată prin suflare, presare sau turnare. Prin răcire se solidifică treptat într-o masă amorfă dură și transparentă.

Sticla este formată din rețele neregulate care nu prezintă simetrie. Numai în domenii restrinse se pot deosebi anumite grupe de atomi, ca de exemplu, tetraedre de SiO_4 ; acestea sînt legate între ele prin vîrfuri, ca și la combinațiile cristaline, însă așezarea lor fiind neregulată nu rezultă o rețea ordonată ca la cristale.

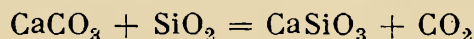
Proprietățile fizice ale sticlei sînt în funcție de compoziția ei. O sticlă bogată în bioxid de siliciu se topește mai greu și este mai rezistentă față de agenții chimici. Componentele bazice scad rezistența ei față de agenții chimici; de aceea, sticlele bogate în alcalii sînt atacate de apă la fierbere.

Alcaliile atacă sticla obișnuită mai ușor decât apa ; în schimb, acizii o atacă mai greu. Acidul fluorhidric reacționează cu sticla.

Deoarece nu conduce curentul electric, sticla este un bun izolator ; cu creșterea temperaturii, însă, crește conductibilitatea electrică, iar în stare topită, sticla conduce curentul electric ca un electrolit.

O proprietate a sticlei, de care trebuie să se țină seama, este sensibilitatea ei față de schimbările de temperatură. La răcirea obiectelor de sticlă, suprafața se contractă mai repede decât miezul, din care cauză o sticlă încălzită la temperatură înaltă și răcită brusc prezintă tensiuni care duc la fărîmarea sticlei. Astfel, tensiunile într-o picătură de sticlă topită și răcită brusc în apă sînt atît de mari, încît numai o zgirietură a suprafeței sticlei duce la pulverizarea întregii mase. (De aceea, obiectele de sticlă presate sau turnate trebuie răcite foarte încet în camere de răcire.)

Sticla obișnuită are compoziția $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Ea se fabrică prin topirea în cuptor a nisipului de cuarț cu piatră de var și sodă calcinată ; rezultă silicatul de sodiu și silicatul de calciu :



Sticla cu această compoziție se folosește pentru geamuri, borcane, sticle de vin etc.

Dacă la fabricarea sticlei se înlocuiește carbonatul de sodiu cu carbonat de potasiu, sticla obținută este mai rezistentă și se topește la temperatură mai înaltă. Asemenea sticlă se folosește pentru vase de laborator, tuburi pentru combustii la analiza elementară organică etc. Dacă și calciul este înlocuit cu plumb, sticla respectivă capătă bune proprietăți de refracție optică, cum și o densitate mare. O asemenea sticlă este *cristalul*, folosit pentru obiecte de artă. Sticle bogate în plumb mai sînt *flintul*, folosit îndeosebi pentru instrumente optice, și *strasul*, cu putere mare de refracție, folosit pentru podoabe (imitații de diamante).

Unele sticle conțin și cantități mici de oxid de aluminiu sau de oxid de bor, cum sînt sticlele „*Jena*“, „*Duran*“, „*Pyrex*“ și altele, caracterizate prin o mare rezistență la variațiile de temperatură.

Prin adăugare de anumiți oxizi, care formează silicați colorați, se obțin sticle colorate ; de exemplu, prin adăugare de oxid de cobalt, sticla devine albastră ; oxidul de crom o face verde, oxidul cupros roșie, bioxidul de mangan violetă, sulfatul de cadmiu galbenă etc.

Glazurile sînt amestecuri în care predomină bioxidul de siliciu, oxizi de plumb, borax și diferiți alți oxizi, fiind asemănătoare cu cele întrebuintate la fabricarea sticlei colorate. În general, glazurile se aplică pe obiecte după ce au fost arse ; acestea se ard din nou pentru topirea glazurii depuse pe suprafața obiectelor de care aderă.

Emailul este o glazură opacă. Opacizarea se realizează prin adăugarea de anumite substanțe ca : bioxid de staniu, fluoruri, fosfați etc. Emailul trebuie să fie antiacid, pentru că se aplică pe obiecte de metal. El este sensibil la diferențe mari de temperatură sau loviri mecanice. Vasele emailate sînt foarte mult întrebuintate în industria chimică și în instalațiile sanitare.

Produse ceramice. Obiectele obținute din amestecuri naturale sau preparate din argilă, caolin și alte substanțe se numesc produse ceramice.

Proprietatea importantă a acestor substanțe ca materii prime pentru industria ceramică este plasticitatea.

Produsele ceramice la ardere formează două faze, una solidă și alta lichidă; diferitele categorii de produse ceramice se disting prin proporția celor două faze.

Porțelanul era cunoscut de chinezi încă din secolul al VI-lea. Abia în secolul al XVI-lea fabricația porțelanului a apărut în Europa.

Materiile prime necesare fabricării porțelanului sînt: caolinul (50 %), cuarțul (25 %) și feldspatul (25 %). Amestecul este tratat fie cu o cantitate mică de apă, care îl transformă într-o masă plastică ce se prelucrează, fie cu un adaos de carbonat de sodiu, care îl face fluid, astfel încît poate fi turnat în forme de ghips în care se solidifică. După uscare, se arde la circa 900°C. După prima ardere, obiectul trebuie acoperit cu smalt; apoi se arde din nou la 1 400—1 500°C. Temperatura fiind foarte înaltă, masa devine transparentă. Uneori este suficientă numai o singură ardere.

Porțelanul este dur, are aspect alb lăptos și un sunet clar la lovire. Nu este atacat de acizi, cu excepția, acidului fluorhidric, dar este atacat de topituri alcaline. (De fapt, el este o sticlă de silicați în care sînt fin repartizate cristale nedizolvate de cuarț și de silicați de aluminiu).

Din porțelan se confecționează obiecte casnice și de artă, ustensile de laborator și piese izolante pentru industria electrotehnică.

Faianța se fabrică din caolin, feldspat și nisip. Pasta se modelează în forme de ghips (care absoarbe apa); plăcile de faianță se confecționează prin presarea pastei. Obiectele de faianță ies din prima ardere poroase (sînt numite biscuit). Ele se smălțuiesc printr-o nouă ardere în cuptoare speciale, la o temperatură de peste 1 000°C.

Din faianță se confecționează plăci, farfurii, castroane, căni, cuvette, instalații sanitare etc.

Gresia este o ceramică colorată de obicei în cenușiu-cafeniu din cauza impurităților, mai ales de fier. Uneori este acoperită cu glazură formată din silicat dublu de sodiu rezultat în urma pulverizării obiectelor în cuptor, cu clorură de sodiu. Fiind rezistentă față de agenți chimici se întrebuintează pentru confecționarea vaselor, a tuburilor de condensare și conductelor pentru acizi, a vaselor pentru galvanizare, rezervoarelor pentru produse chimice etc. Se folosește și pentru plăci de pardoseli, podoabe de perete, vase de interior și altele.

Majolica și teracota sînt fabricate din argilă de calitate inferioară; ele sînt brune-roșii din cauza oxidului de fier pe care-l conțin. Se pot smălțui ca și celelalte produse ceramice.

Cărămida și țigla se fabrică din pămînt argilos și puțin nisip, calitatea lor putînd fi îmbunătățită prin adăugarea de cocs, alumina etc. Amestecul se frămîntă cu apă; pasta obținută se toarnă în forme și se pune la uscat, fie la aer liber, fie în uscătorii artificiale. Apoi se arde la circa 800°C. Țiglele se pot smălțui cu diferite culori.

Olăriile (străchinile, castroanele, cămile, ulcioarele etc.) se fac dintr-un amestec de argilă feruginoasă, feldspat, nisip, etc. Ele sînt uneori smălțuite cu oxid de plumb, nisip și diferiți coloranți. Pentru ca plumbul să nu treacă în alimente, aceste vase trebuie spălate cu oțet înainte de a fi întrebuintate. (Urmele de plumb se transformă în acetat de plumb, care este solubil).

Șamota se prepară din argilă pură cu un adaos de praf de argilă arsă. Fiind un material rezistent la temperaturi înalte se folosește la căptușirea furnalelor, a cuptoarelor de var și la confecționarea cutiilor în care se ard plăcile și obiectele de faianță. *Cărămizile dinas* se fabrică prin arderea unui amestec de nisip cu lapte de var sau argilă. Fiind rezistente la temperaturi înalte, sînt folosite la căptușirea cuptoarelor din industria metalurgică, a convertizoarelor Bessemer sau Martin etc.

Cimentul. Dacă se arde un amestec de piatră de var și argilă, rezultă o masă granulată — clincherul — care apoi se macină foarte fin. Produsul rezultat este cunoscut sub numele de *ciment portland*. El conține în medie 63 % CaO, 1,5 % MgO, 0,5 % alcalii, 21 % SiO₂, 7 % Al₂O₃, 3 % Fe₂O₃, restul de 3 % fiind alcătuit din anionii SO₄²⁻, CO₃²⁻ etc. Arderea clincherului se efectuează în cuptoare rotative (fig. 171) la circa 1 400°C.

Formarea cimentului se explică prin faptul că, în timpul calcinării, piatra de var se descompune, iar argila de deshidratează; componentele bázice (ale calcarului) se combină cu componentele acide (ale argilei), formînd silicați, aluminați și ferți de calciu.

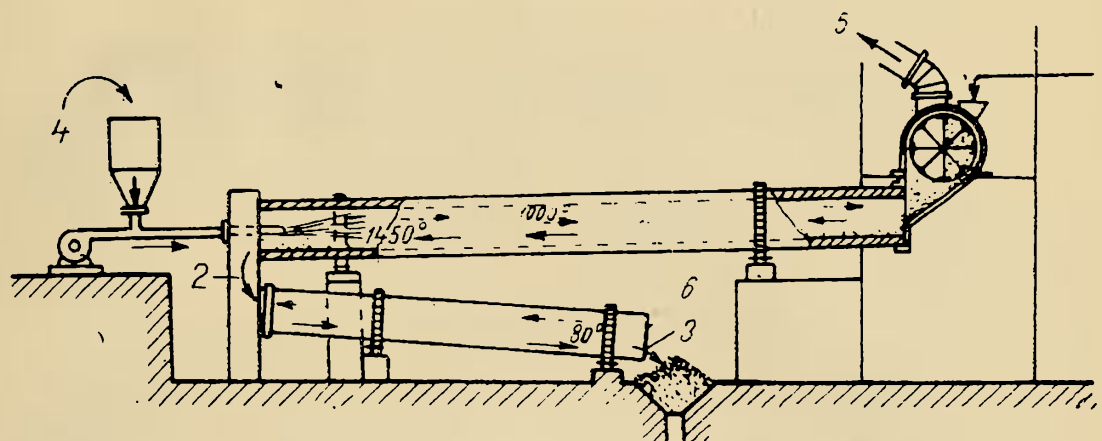


Fig. 171. Schema instalației pentru fabricarea cimentului :

1 - intrarea materiilor prime; 2 - ieșirea clincherului din cuptor; 3 - ieșirea clincherului din cuptorul ajutător; 4 - intrarea combustibilului; 5 - ieșirea gazelor arse; 6 - intrarea aerului de răcire.

Cimentul amestecat cu apă formează o pastă care se întărește în câteva ore. Această întărire se numește *priza cimentului*.

Priza cimentului este cauzată de transformarea de către apă a silicatului bicalcic, Ca_2SiO_4 în silicat monocalcic, CaSiO_3 , și hidroxid de calciu (concomitent are loc și descompunerea aluminatilor și ferților). Cu timpul, hidroxidul de calciu trece în carbonat. Un rol important la priza cimentului are și formarea unei combinații cu compoziția $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. O parte din produsele de descompunere și transformare se separă sub formă de cristale microscopice, care imprimă masei de ciment o anumită rigiditate; celelalte produse de descompunere se transformă în silicați de calciu în stare coloidală, care asigură coeziunea și impermeabilitatea cimentului.

În afară de cimentul portland, se mai fabrică și alte varietăți de ciment.

Cimentul de zgură este un ciment portland cu un adaos de zgură (de la cuptoarele înalte). Compoziția sa chimică medie este următoarea: 26 % SiO_2 , 14 % Al_2O_3 , 56 % CaO , 2,5 % MgO , 1,5 % Fe_2O_3 .

Cimentul aluminos se obține prin încălzirea aproape de topire a unui amestec de bauxită și piatră de var. Compoziția chimică medie a unui ciment aluminos este: 10 % SiO_2 , 40 % Al_2O_3 , 10 % Fe_2O_3 , 40 % CaO . Acest ciment este mai bogat în Al_2O_3 și are caracteristica de a rezista mai bine la apă de mare sau la alte lichide care alterează cimentul portland.

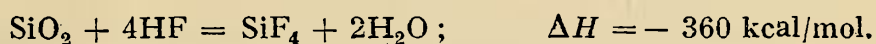
Cimentul roman a fost obținut inițial prin arderea unor pietre de var cu o cantitate mică de argilă. Astăzi, prin ciment roman se înțeleg și produsele rezultate prin arderea unor amestecuri artificiale; calitativ urmează după cimentul portland.

Cimentul se folosește în general pentru orice fel de lucrări de construcție, fie singur, fie sub formă de beton.

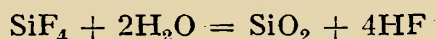
Betonul se obține amestecînd ciment, nisip, piatră de râu (de dimensiuni diferite) și apă. Proporțiile necesare amestecului sînt variabile, după scopul la care betonul trebuie să servească. Betonul turnat peste un schelet de oțel (format din bare de oțel) constituie *betonul armat*, forma superioară a construcțiilor moderne. Cele mai mari cantități de ciment se folosesc mai ales pentru case cu multe etaje, pentru drumuri moderne, baraje mari, pentru centralele hidroelectrice, poduri de beton armat cu deschideri imense, consolidări de terenuri și de sondaje petroliere foarte adînci în terenuri acvifere, diguri etc.

COMBINAȚIILE SILICIULUI CU HALOGENII

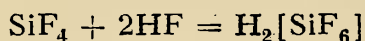
Tetrafluorura de siliciu, SiF_4 , este un gaz incolor care are miros înțepător și fumegă în aer. Se obține prin tratarea bioxidului de siliciu (cuarțului) cu acid fluorhidric (rezultat prin acțiunea acidului sulfuric asupra fluorinei) :



Tetrafluorura de siliciu este o combinație stabilă. Apa o hidrolizează cu formare de acid fluorhidric :

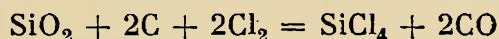


care poate reacționa cu tetrafluorura de siliciu, nereacționată, formînd *acidul hexafluorosilicic* (cunoscut și ca acidul *fluorosilicic*) :

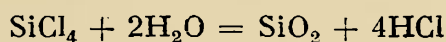


Acesta este un acid tare (aproape ca acidul sulfuric). Sărurile sale, *fluoro-silicații*, sînt folosiți mult în industria ceramică ; de exemplu, fluorosilicatul de sodiu este un opacizant al emailurilor, iar fluorosilicații de magneziu sau de zinc sînt folosiți la impermeabilizarea cimenturilor.

Tetraclorura de siliciu, SiCl_4 , este un lichid incolor care are miros înăbușitor și fumegă la aer. Se prepară prin încălzirea unui amestec de bioxid de siliciu și cărbune în curent de clor :



sau, mai bine, prin acțiunea clorului asupra ferosiliciului. Tetraclorura de siliciu este hidrolizată de apă :



Prin această reacție se explică formarea ceței cînd tetraclorura de siliciu este ținută în aer umed, de unde folosirea ei ca fumigen.

GERMANIUL, Ge

Germaniul este elementul *eka-siliciu* prevăzut de Mendeleev. În natură este foarte puțin răspîndit sub formă de sulfuri : *argiroditul* (sulfură de germaniu și argint, $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$) și *germanitul* (sulfură de germaniu și cupru, $6\text{CuS} \cdot \text{GeS}_2$). De asemenea a fost identificat în cantități foarte mici în unele minerale, ca de exemplu blenda, apoi în zgurile de la cuptoarele înalte, cum și în cărbunii de pămînt.

Recent, s-au descoperit filoane de germanit în munții din nordul Transilvaniei.

Germaniul se obține prin reducerea bioxidului de germaniu cu hidrogen. Are aspect metalic, este dur și casant și are culoarea albă-cenușie. Cristalizează în sistemul cubic.

Corespunzător așezării lui în sistemul periodic, între siliciu și staniu, germaniul are unele proprietăți asemănătoare staniului. Astfel, ca și siliciul, are o rețea cristalină în care fiecare atom este înconjurat tetraedric de alți patru atomi (tipul diamantului). De asemenea, ca siliciul formează hidruri volatile, *germanii*. Cu staniu se aseamănă prin faptul că în soluții apoase poate exista sub formă de ioni pozitivi și poate forma săruri ionice.

Germaniul nu este atacat de acidul clorhidric și acidul sulfuric diluat, dar este oxidat de acidul sulfuric concentrat (la cald) și de acidul azotic fumans. Reacționează cu hidroxizi alcalini concentrați. Cu metalele formează aliaje.

Germaniul foarte pur se folosește ca semiconductor pentru confecționarea tranzistoarelor. Un adaos mic de germaniu la duraluminu ușurează prelucrarea acestuia.

Combinățiile germaniului. Germaniul formează combinații în care poate avea numerele de oxidare + 2 și + 4. Combinățiile germaniului (II) sînt nestabile; ele tind să treacă în combinațiile germaniului (IV).

Hidrurile de germaniu (germanii) sînt mai reactive decît silanii. Nu se aprind așa de ușor; sînt însă oxidate de oxigen la GeO_2 și H_2O . De asemenea sînt mai stabile la hidroliză. Ca și silanii, se obțin prin hidroliza acidă a Mg_2Ge , produsul de hidroliză fiind, practic, numai GeH_4 .

Bioxidul de germaniu, GeO_2 , se obține prin calcinarea germaniului sau a sulfurii de germaniu, GeS , sau prin oxidarea lor cu acid azotic. Este o pulbere albă, cristalină, care se moale la încălzire. Se topește la 1115°C . La răcire se vitrifică, ca și bioxidul de siliciu. Este puțin solubil în apă. Bioxidul de germaniu este amfoter, caracterul acid predominînd pe cel bazic. Astfel, cu alcalii formează săruri ale acidului germanic, numite *germanați*, care sînt de obicei izomorfi cu silicații; de exemplu, germanatul de sodiu, Na_2GeO_3 , este izomorf cu silicatul de sodiu Na_2SiO_3 .

Bioxidul de germaniu folosește pentru fabricarea sticlelor cu indice de refracție mare, necesare în optică.

Tetraclorura de germaniu, GeCl_4 , se poate obține din elemente la temperaturi de $100 - 180^\circ$. Este un lichid incolor care hidrolizează în apă.

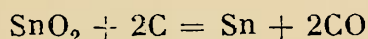
STANIUL, Sn

Staniu este un metal cunoscut din timpurile cele mai vechi; la noi este cunoscut și sub denumirea de *cositor*. Bronzul, aliajul său cu cuprul, a dat numele uneia din primele epoci ale culturii omenеști.

Răspîndire în natură. Staniu se găsește în natură mai ales sub formă de *casiterit* (bioxid de staniu, SnO_2) în rocile de granit, alături de cuarț, minereuri de fier, cupru și plumb.

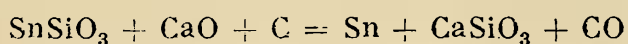
Zăcămintе importante de minereuri de staniu se găsesc în Arhipelagul Malaiez, în Mexic, R. P. Chineză, U.R.S.S. (Siberia), Indonezia, Bolivia, Australia etc. Cel mai mare producător de staniu din lume este Congo (Kinshasa).

Preparare. Pentru extragerea staniului, casiteritul trebuie în prealabil supus unei operații de îmbogățire, pînă cînd concentrația în SnO_2 crește pînă la 60 %. Concentratul se încălzește apoi în cuptoare cu cărbune și fondant. Reacția de reducere este, în principiu, următoarea :

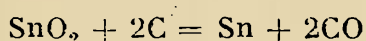
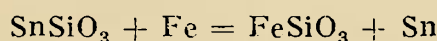


În urma topirii reducătoare a concentratelor de staniu rezultă un staniu brut, care conține și alte metale, și o zgură bogată în staniu. Staniul brut este supus rafinării, care se poate face după diferite procedee pirometalurgice și, în anumite cazuri, prin electroliză. Zgurile, care mai pot conține pînă la 25 % Sn, sînt și ele prelucrate în scopul extragerii metalului.

Prelucrarea zgurilor, care sînt formate în cea mai mare parte din silicat de staniu, SnSiO_3 , se poate face fie prin metoda reducerii, adică topire cu cărbune și var :



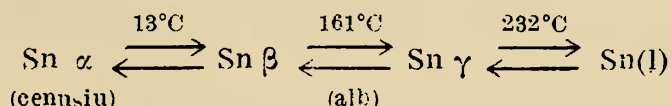
fie prin metoda precipitării, adică topire cu deșeuri de fier și cărbune :



Staniul, fiind un metal foarte căutat, în multe țări lipsite de zăcăminte naturale el este recuperat din deșeurile care îl conțin (de exemplu cutiile vechi de conserve, care sînt confecționate din tablă de fier cositorită). Recuperarea staniului se face fie pe cale electrolitică, fie prin tratare cu clor, cînd se obține tetraclorura de staniu, SnCl_4 , în stare de vapori.

Proprietăți fizice. Staniul este un metal alb, cu strălucire argintie. Frecat între degete lasă un miros neplăcut. Dintre toate metalele de uz comun, staniul are cea mai joasă temperatură de topire ($231,8^\circ\text{C}$). Punctul lui de fierbere este foarte înalt ($2\,362^\circ\text{C}$) ; staniul se volatilizează însă de la $1\,200^\circ\text{C}$.

Staniul se prezintă sub formă de mai multe modificări alotropice. Între 18 și 161°C are o structură cristalină tetragonală și densitatea 7,3 (*staniul* β). Peste 161°C are structura cristalină rombică și densitatea 6,6 (*staniul* γ). Sub 13°C , staniul devine pulverulent, de culoare cenușie, cu densitatea 5,7 (*staniul cenușiu* sau *staniul* α) :



Transformările sînt reversibile.

Faptul că, uneori, cînd sînt menținute mai mult timp la temperaturi scăzute, obiectele de staniu se acoperă pe alocuri sau în întregime cu o pulbere cenușie — fenomen numit „ciuma staniului“ — se datorește tocmai transformării staniului obișnuit în staniu cenușiu. Deci, numai datorită unei transformări în structura metalului și nu unui atac din exterior se explică fărâmițarea cu timpul a obiectelor de staniu. Tendința de a se

transforma în staniu cenușiu este cu atît mai mare, cu cît temperatura este mai joasă de 13,2°C.

Structura cristalină a staniului cenușiu este similară diamantului, însă cu constanta de rețea mai mare.

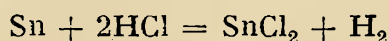
Bastonasele de staniu, cînd sînt îndoite, produc un zgomot, „strigătul staniului” datorită ruperii cristalelor metalului.

Staniul este foarte ductil și maleabil; el poate fi tras în fire și foi subțiri.

Proprietăți chimice. Staniul este stabil la aer. Încălzit la 200°C se oxidează la suprafață; la temperatură mai înaltă se transformă în bioxid de staniu.

Staniul se poate combina cu hidrogenul formînd hidrura de staniu, SnH_4 , o combinație care s-a putut separa și menține un timp oarecare în vase închise. De asemenea se combină cu halogenii, sulful, seleniul, telurul, fosforul; cu azotul se combină numai indirect.

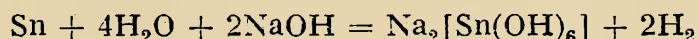
Staniul este atacat încet de acizii diluați; cu acidul clorhidric formează clorura stanoasă :



Cu acidul azotic concentrat reacționează energic formînd bioxidul de staniu hidratat. Cu acidul sulfuric concentrat reacționează mai lent, cu dezvoltare de SO_2 :



Cu hidroxizii alcalini, la fierbere, formează *hidroxostanați* (IV), numiți pe scurt *stanați* :



Cu alte metale formează aliaje.

Întrebuințări. Staniul, nefiind toxic, se întrebuiința înainte pentru confecționarea diferitelor vase și cupe pentru alimente și băuturi. Astăzi, cele mai mari cantități de staniu sînt folosite la cositorirea tablei necesare cutiilor de conserve și a unor acoperișuri.

Staniul se mai folosește la confecționarea unor vase de măsură, aparate industriale (retorte, serpentine, refrigerente) și la cositorirea vaselor de aramă. În industria alimentară se folosesc foițe de staniu pentru împachetat alimente (*staniol*). Staniul este foarte mult întrebuiințat pentru lipirea metalelor. În acest caz se aliază cu plumbul.

Aliaje de staniu. Plumbul, cu care staniul se poate alia în orice proporție, îi conferă acestuia duritate și rezistență. Efect similar are cadmiul, cuprul, antimoniul și bismutul.

Dintre toate aliajele staniului, cel mai important este *aliajul de cositor pentru lipit*, care conține 20 — 80 % plumb. *Compozițiile pentru lagăre*, numite și *aliaje antifricțiune*, mai conțin ca adaosuri, antimoniu și cupru. Aliajele de Sn-Cu se numesc *bronzuri* (v. „Cupru”).

COMBINAȚIILE STANIULUI

Staniul poate forma atît compuși de staniu (IV), în care are funcție de metal tetravalent (formează cationi Sn^{4+}), dar mai ales funcție de nemetal (formează anioni), cum și compuși de staniu (II), în care are de obicei funcție de metal bivalent (formează cationi Sn^{2+}). De asemenea are tendința de a forma complecși în care intră în componență anionul complex.

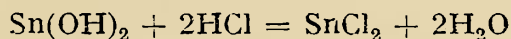
Ionii Sn^{2+} și Sn^{4+} sînt incolori în soluție; tot așa, și ionii complecși. Numai unele combinații ale staniului (II) sînt colorate (de exemplu SnS , care este brună, sau SnS_2 , care este galbenă).

Combinațiile de staniu(II) au tendința de a trece în combinații de staniu (IV), ceea ce arată caracterul lor reducător.

COMBINAȚIILE STANIULUI CU OXIGENUL

Cu oxigenul staniul formează doi oxizi: oxidul de staniu, SnO , și bioxidul de staniu, SnO_2 .

Oxidul de staniu, adică *oxidul de staniu*(II) sau *oxidul stanos*, SnO , este o pulbere brună sau cristale albastre-negre. El rezultă prin deshidratarea la 100°C a oxidului de staniu (II) hidratat, $\text{SnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Acesta este un precipitat coloidal, alb, care se obține cînd se tratează soluția unei sări de Sn^{2+} cu un hidroxid alcalin. În mod obișnuit este considerat hidroxid și notat $\text{Sn}(\text{OH})_2$. El reacționează cu acizii tari formînd săruri ale staniului (II), ca de exemplu:



iar cu hidroxizii alcalini formează *hidroxostanați*, ca de exemplu:



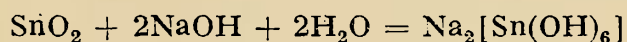
Prin urmare are caracter amfoter.

Din cauza tendinței de a trece în combinații ale staniului(IV), hidroxidul de staniu(II) și soluțiile de hidroxostanați(II) au putere reducătoare, proprietate pe care se bazează folosirea lor în imprimăria și vopsitoria textilă.

Bioxidul de staniu, adică *oxidul de staniu* (IV) sau *oxidul stanic*, SnO_2 , este o pulbere albă, insolubilă în apă, acizi și alcalii. Industrial, se obține prin trecerea unui curent de aer peste staniu puternic încălzit.

Prin încălzire în curent de hidrogen trece în staniu metalic; prin încălzire în curent de clor formează tetraclorura de staniu.

Bioxidul de staniu este o anhidridă. Prin topire cu un hidroxid alcalin se obține o sare ușor solubilă în apă, *hidroxostanatul*(IV) de sodiu:



Bioxidul de staniu se folosește ca adaos la fabricarea sticlelor, a emailurilor și smalturilor, cărora le imprimă o culoare albă opacă. Bioxidul de staniu natural, casiteritul, este materia primă din care se extrage staniul.

Bioxidul de staniu hidratat obținut prin hidroliza la temperatură scăzută a unei sări de staniu(IV) în soluție (oxidul α) este ușor solubil în acizi sau baze, în timp ce bioxidul de staniu obținut prin hidroliza la temperatură ridicată sau prin acțiunea acidului azotic asupra metalului (oxidul β) este aproape inert. Studii cu raze X au arătat că ambele forme au aceeași structură, diferența de reactivitate fiind atribuită diferențelor între mărimea particulelor, naturii suprafețelor particulelor etc.

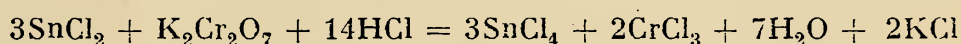
Stanații, uzual formulați ca metastanați, $M_2^I\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sînt în realitate hidroxostanați. Stanatul de potasiu, $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$, este izomorf cu plumbatul de potasiu, $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$, conținînd șase ioni OH^- dispuși octaedric în jurul atomului central.

SĂRURILE DE STANIU

Dintre sărurile de staniu, mai importante sînt clorurile și sulfura de staniu (IV).

Biclorura de staniu, adică *clorura de staniu* (II)) sau *clorura stanoasă*, SnCl_2 , este o masă albă lucioasă care se obține prin tratarea staniului cu acid clorhidric gazos. Este ușor solubilă în apă, alcool, eter și alți dizolvanți organici; din soluția apoasă cristalizează sub formă de hidrați cristalini, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

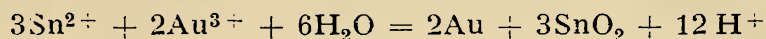
Clorura stanoasă este un reducător puternic; ea reduce sărurile ferice la săruri feroase, permanganatii la săruri manganoase, cromatii la săruri cromice etc. :



Astfel, dacă la o cantitate mică de soluție clorhidrică de clorură stanoasă se adaugă, picurînd, o soluție de bicromat (sau cromat) de potasiu, soluția devine verde din cauza reducerii cromului de la numărul de oxidare + 6 (în bicromat), la numărul de oxidare + 3 (în clorura cromică).

De asemenea reduce unele metale din sărurile lor în soluție, de exemplu aurul sau argintul.

Dacă într-o soluție de clorură stanoasă (sau altă sare stanoasă) se adaugă cîteva picături de clorură de aur, apare o colorație purpurie („*purpura lui Cassius*“). În urma reacției :

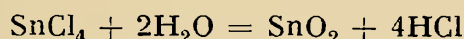


se formează bioxid de staniu care rămîne în soluție în formă coloidală și adsoarbe aurul, care și el se găsește în soluție ca un sol de culoare purpurie. Prin urmare, „*purpura lui Cassius*“ rezultă prin adsorbția a doi coloizi. Ea este utilizată ca pigment în industria porțelanului.

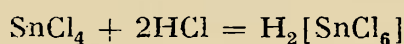
Reacția este foarte sensibilă și poate fi utilizată pentru identificarea sărurilor de staniu (II).

Tetraclorura de staniu, adică *clorura de staniu* (IV) sau *clorura stanică*, SnCl_4 , se obține în industrie prin tratare cu clor a deșeurilor de tablă cosito-

rită. Este un lichid incolor care fumează la aer și se dizolvă în apă cu dezvoltare de căldură. În soluție apoasă se produce hidroliza, conform reacției :



Bioxidul de staniu format rămîne în stare coloidală în soluție. Acidul clorhidric rezultat concomitent se adăunează la clorura stanică neintrată în reacție formînd *acidul hexaclorostanic* :

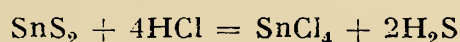


Dintre sărurile acestui acid, *hexaclorostanații*(IV) sau, pe scurt, *clorostanații*, $\text{M}_2^+[\text{SnCl}_6]^-$, mai important este clorostanatul de amoniu $[\text{NH}_4]_2[\text{SnCl}_6]$, folosit la imprimăria textilă ca mordant (*sarea Pink*).

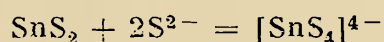
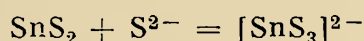
Clorura de staniu (IV) este un acid Lewis puternic. Ea este întrebuințată pentru îngreunarea mătăsii și ca mordant în industria textilă, ca agent de clorurare, ca fumigen etc.

Bisulfura de staniu, adică *sulfura de staniu*(IV) sau *sulfura stanică*, SnS_2 , se obține prin încălzirea unui amestec de amalgam de staniu sau staniu în foi, cu sulf, în prezență de clorură de amoniu. Se prezintă sub formă de fulgi galbeni-aurii, cristalizați în sistemul hexagonal, insolubili în acid clorhidric și acid azotic. Sub această formă este cunoscută ca „bronz de staniu” sau „aurum mosaicum”, și întrebuințată pentru aco-perirea obiectelor dîndu-le un aspect auriu.

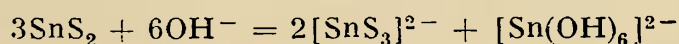
Sulfura stanică rezultă și sub formă de precipitat galben, cînd se trece un curent de hidrogen sulfurat printr-o soluție a unei sări de staniu(IV). Sub această formă este solubilă în acid clorhidric la cald :



Sulfura stanică se dizolvă în soluții de sulfuri alcaline, cu care formează combinații complexe, *tiostanați*(IV) alcalini :



sau în soluții de hidroxizi alcalini, cu care formează un amestec de hidro-xostanați(IV) și tiostanați(IV) :



Aceste reacții sînt reversibile : prin acidularea soluției unui tiostanat precipită din nou sulfura stanică.

PLUMBUL, Pb

Răspîndire în natură. Plumbul se găsește mult răspîndit în natură sub formă de combinații. Cele mai însemnate minereuri de plumb sînt *galena* (sulfura de plumb, PbS), *ceruzitul* (carbonatul de plumb, PbCO_3),

care este un produs de descompunere a galenei, ca și *anglezitul* (sulfatul de plumb, PbSO_4).

Zăcămintele bogate de combinații de plumb se găsesc în Australia, Canada, R.F.G., R.D.G. și U.R.S.S. Țara noastră are o însemnată producție de plumb pe bază de zăcămintele bogate de galenă, la Satul Mare și Rușchița, și de ceruzit, la Ocna de Fier, Rodna Veche, Rusca Montană, Cîrlibaba etc.

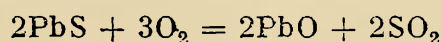
Aproape totdeauna minereurile de plumb sînt polimetalice, adică conțin și alte metale, de exemplu zinc.

Plumbul este produsul final al celor trei serii radioactive; deoarece masa atomică a plumbului din minerale radioactive variază, valoarea ei indică originea plumbului (v. „Radioactivitatea”).

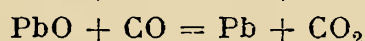
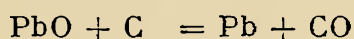
Preparare. Plumbul se extrage din galenă. În prealabil, aceasta trebuie îmbogățită, ceea ce se face de obicei prin flotație (v. „Metale”).

Extragerea plumbului din galenă se face după trei procedee.

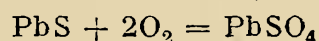
Procedeul prin prăjire și reducere constă în trecerea unui curent de aer printr-un cuptor în care se găsește galena. În prima etapă, prin prăjire, la $500-600^\circ\text{C}$, sulfura de plumb este transformată în oxid de plumb :



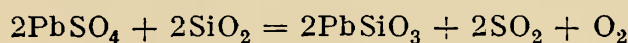
care în a doua etapă a procesului, în furnale, la $1\,400-1\,500^\circ\text{C}$, este redus cu cocs și cu oxidul de carbon format prin arderea cocsului :



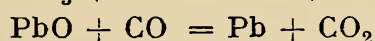
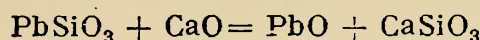
Curentul de aer insuflat în cuptor trebuie astfel potrivit, încît sulfura să nu fie oxidată pînă la sulfat :



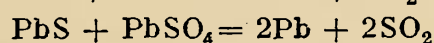
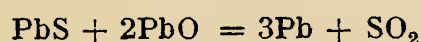
deoarece, în etapa de reducere, sulfatul va trece din nou în sulfură de plumb. Pentru a împiedica această reacție se adaugă bioxid de siliciu :



Silicatul de plumb format nu este redus direct de către cocs; datorită oxidului de calciu adăugat concomitent se formează întîi oxid de plumb, care reacționează apoi cu oxidul de carbon :

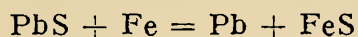


Procedeul prin prăjire și reacție se aplică minereurilor bogate în plumb și sărace în silice. În prima etapă, numai o parte din sulfură este prăjită la oxid de plumb. În a doua etapă, restul de sulfură de plumb reacționează cu oxidul de plumb (și sulfatul de plumb eventual format), la temperatura de $800-900^\circ\text{C}$, în absența aerului :



Bioxidul de sulf rezultat este folosit la fabricarea acidului sulfuric.

Procedeu prin precipitare, care constă în tratarea sulfurii de plumb cu fier (obținut prin reducerea oxidului de fier cu cocs, introduși concomitent în cuptor) :



are aplicație mai limitată.

Plumbul obținut, indiferent de metodă, conține ca impurități : arsen, antimoniu, staniu, zinc, cupru etc., care îi modifică proprietățile. De aceea, el trebuie rafinat. Plumbul pur, necesar fabricării acumulatorilor și diferiților pigmenti, se obține prin rafinare electrolitică.

Dacă între impuritățile plumbului se găsește argint în cantități mai mari (până la 1%), extragerea lui constituie un procedeu de obținere a argintului.

În țara noastră, plumbul se obține din galenă la Combinatul chimico-metalurgic Gh. Gheorghiu-Dej din Baia Mare. O instalație de extracție concomitentă a zincului și plumbului a intrat recent în funcțiela combinatul chimico-metalurgic Copșa Mică.

Proprietăți fizice. Plumbul este un metal cu luciu cenușiu-albăstrui în tăietură proaspătă ; la aer se acoperă însă imediat cu un strat de oxid de culoare cenușie. Este maleabil și ductil și se poate tăia cu cuțitul, fiind cel mai moale dintre metalele grele. Pe hîrtie lasă urme, din care cauză s-a întrebuințat înainte vreme pentru scris. Mici cantități din alte metale (Fe, Zn, Cu) fac plumbul fărîmicios ; antimoniul îi mărește duritatea.

Plumbul are o slabă conductibilitate termică și electrică.

Dacă se separă plumbul din sărurile sale (din azotat sau acetat), fie electrolitic, fie cu zinc, se formează ace lungi octaedrice. Astfel, dacă într-o soluție de acetat de plumb se introduce o tablă de zinc, după un timp, aceasta se acoperă cu cristale de plumb, care îi dau un aspect de arbore („arborele lui Saturn“).

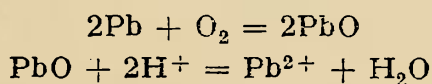
Proprietăți chimice. Încălzit la aer, plumbul în stare de pulbere devine piroforic.

Plumbul topit se acoperă la suprafață cu un strat de oxid, care la încălzire mai îndelungată trece în litargă, PbO , de culoare galbenă, iar apoi, cînd aerul este în cantitate suficientă, în miniu, Pb_3O_4 , de culoare roșie.

Plumbul se combină și cu halogenii, cu sulful, seleniul și cu telurul.

Deși plumbul este așezat înaintea hidrogenului în seria tensiunilor electrochimice, el nu este în general atacat de acizi diluați, datorită formării la suprafață a unei pelicule insolubile protectoare ; astfel, în contact cu acidul sulfuric se formează un strat de sulfat de plumb, PbSO_4 , insolubil în acid concentrat (proprietate importantă, pentru întrebuințarea plumbului în industria acidului sulfuric „de cameră“).

În prezența aerului, plumbul poate fi atacat însă și de acizii diluați, cînd se formează oxid de plumb, care apoi trece în sarea respectivă :



și chiar de apă, cu care formează hidroxid de plumb :



Dacă apa de ploaie conține dizolvată o cantitate suficientă de aer și bioxid de carbon, ea atacă plumbul la suprafață, formînd un carbonat bazic de plumb, care se dizolvă în apă ; apa de izvoare și de râuri, care conține și sulfati în soluție, formează pe suprafețele de plumb un strat superficial de sulfat de plumb insolubil, care împiedică atacul ulterior al plumbului. Din cauza acestei comportări, plumbul folosește la confecționarea conductelor de apă potabilă.

Plumbul este atacat de hidroxizi alcalini, rezultînd plumbați(II).

Proprietăți biologice. Plumbul, fie ca atare, fie în combinații, are o acțiune otrăvitoare asupra organismului.

Otrăvirile cu plumb, numite „saturnism“, se recunosc după paloarea feței, căderea dinților, a părului, dureri musculare, colici, paralizii. Ele se observă mai ales la lucrătorii din tipografii, care lucrează cu litere de plumb, la cei care lucrează la conducte, la cei care lucrează cu pigmenți de plumb etc. De aceea, pentru asemenea activități trebuie luate măsuri de protecția muncii.

Întrebuințări. Plumbul este unul din metalele cele mai întrebuințate. Din el se confecționează conducte de apă, camere de plumb și instalații auxiliare în industria acidului sulfuric, căptușeli antiacide pentru aparate și rezervoare în care se păstrează lichide acide și gaze agresive, cămăși pentru îmbrăcarea cablurilor electrice etc.

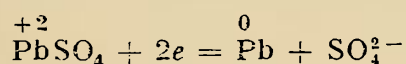
Deoarece absoarbe bine radiațiile γ , plumbul se utilizează pentru plăci de protecție față de aceste radiații, atunci cînd se lucrează cu substanțe radioactive ; de asemenea, pentru protecția acelor care lucrează cu aparate Roentgen.

Cantități mari de plumb sînt folosite la fabricarea electrozilor pentru acumulatele electrice.

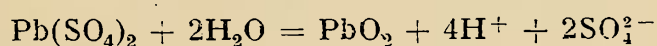
În *acumulatele*, energia electrică este transformată în energie chimică, și invers ; deci, la funcționarea acumulatorului se deosebesc : încărcarea și descărcarea.

Acumulatorul cu plăci de plumb este alcătuit, în principiu, din doi electrozi formați dintr-o rețea de plumb.

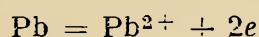
La anod, spațiile rețelei sînt umplute cu bioxid de plumb, PbO_2 , iar la catod cu plumb spongios. Electrozii sînt introduși într-o soluție de acid sulfuric de 22 — 28 % ; ei se acoperă imediat cu un strat de sulfat de plumb. Cînd electrozii sînt legați de o sursă de curent continuu, adică se procedează la *încărcarea* acumulatorului, atunci la polul negativ, electronii din sursa electrică reduc sulfatul de plumb la plumb metalic :



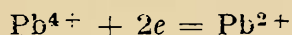
La catod, prin cedare de electroni, plumbul trece de la numărul de oxidare + 2, la numărul de oxidare + 4, adică sulfatul de plumb (II) trece în sulfat de plumb (IV), care este solubil în apă și hidrolizează ; ca rezultat al hidrolizei se formează bioxid de plumb și acid sulfuric :



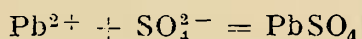
În timpul funcționării acumulatorului, sensul curentului este inversat, adică se produce *descărcarea* ; o parte din plumbul metalic de pe catod trece în soluție sub formă de ioni Pb^{2+} .



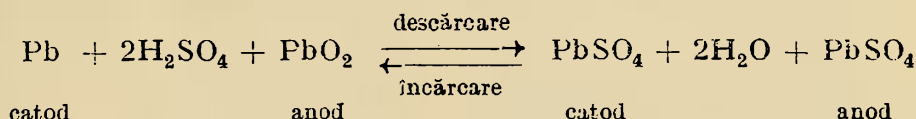
Electronii trec la anod, unde reduc plumbul de la numărul de oxidare + 4 la numărul de oxidare + 2 :



Ionii Pb^{2+} formați pe ambii electrozi se combină cu ionii SO_4^{2-} din soluție și formează sulfat de plumb, insolubil :



În rezumat, procesul chimic din acumulator poate fi redat prin ecuația :



De aici provine denumirea de *teoria dublei sulfatării*, prin care se explică procesul.

Aliaje de plumb. Plumbul fiind foarte moale se aliază de obicei cu antimoniu. Aliajele Pb-Sb, care conțin 0,3—30 % Sb, numite *plumb antimonos* sau *plumb tare*, spre a fi diferențiate de plumbul moale, adică de plumbul pur, se întrebuintează pentru confecționarea de gloanțe, plăci de acumulator etc. La lipirea metalelor grele și a aliajelor lor se folosesc *aliajele de cositor pentru lipit* (10—80 % Pb, 20—90 % Sn). Alte aliaje de plumb mult utilizate sînt : *aliajele tipografice* (65 % Pb, 5—20 % Sb, 2—7 % Sn), *compozițiile pentru lagăre* (71—77 % Pb, 11—18 % Sb, 6—8 % Sn, eventual 1—6 % Cu) etc. Cu mercurul, plumbul formează *amalgame*.

COMBINAȚIILE PLUMBULUI

În combinațiile sale, plumbul are numărul de oxidare + 2 și + 4, combinațiile plumbului(IV) fiind mai puțin stabile.

Combinațiile de plumb(II) sînt de obicei ionice, adică săruri ale ionului Pb^{2+} , care se aseamănă cu sărurile ionului Sn^{2+} . Ele au tendința să adăuneze oxid sau hidroxid de plumb formînd săruri bazice [de exemplu carbonatul bazic de plumb $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$].

Combinațiile plumbului(IV) sînt de obicei covalente și se aseamănă cu combinațiile analoge ale staniului, germaniului și siliciului. Astfel, plumbul(IV) formează cu hidrogenul o combinație volatilă, *hidrura de plumb*, PbH_4 , cum și combinații cu radicali organici, *alchilii de plumb*, PbR_4 [de exemplu tetraetilul de plumb, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$].

Ca ioni pozitivi, plumbul (IV) apare numai în soluții apoase, în concentrații reduse, însă are tendința să formeze cu ionii în exces anioni complecși. (De exemplu de la tetraclorura de plumb, PbCl_4 , derivă ionul cloroplumbat, $[\text{PbCl}_6]^{2-}$.)

Tendința sărurilor de plumb (IV) să treacă în săruri de plumb (II) este mai mare decît la staniu, din care cauză sărurile de plumb (II) nu sînt reducătoare, cum sînt cele de staniu (II); în schimb, combinațiile plumbului (IV) au caracter oxidant.

COMBINAȚIILE PLUMBULUI CU OXIGENUL

Cu oxigenul, plumbul formează : oxidul de plumb, PbO , bioxidul de plumb, PbO_2 , și miniul, Pb_3O_4 .

Oxidul de plumb sau *oxidul de plumb* (II), PbO , este o pulbere galbenă-roșiatică, ce se obține industrial pe cale uscată, prin trecerea aerului peste plumb topit, sau pe cale umedă, prin fierberea hidroxidului de plumb cu hidroxid de sodiu. Se prezintă în două modificări : una roșie (α) care cristalizează în sistemul tetragonal (*litarga*), și una galbenă (β), care cristalizează în sistemul rombic (*masicot*). Temperatura de transformare a celor două modificări nu este bine cunoscută.

Prin încălzire la aer, oxidul de plumb trece în miniu. Unii reducători, cum sînt hidrogenul, carbonul, oxidul de carbon, îl reduc la plumb metalic.

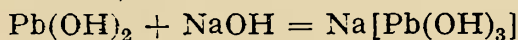
Oxidul de plumb este insolubil în apă. El are caracter amfoter, însă predomină caracterul bazic : reacționează ușor cu acizii formînd săruri, iar dintre baze reacționează numai cu hidroxizii alcalini concentrați formînd hidroxoplumbați(II).

Oxidul de plumb este utilizat pentru fabricarea sticlelor speciale de plumb (cristal, flint, strass), a glazurilor, în ceramică, a vernisurilor, vopselelor etc. cum și la prepararea unor săruri de plumb.

Oxidul de plumb hidratat, $\text{PbO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, considerat în mod obișnuit *hidroxid de plumb* (II) și notat $\text{Pb}(\text{OH})_2$, rezultă prin tratarea sărurilor de plumb(II), solubile, cu hidroxizi alcalini. Deshidratat, trece în oxid de plumb, roșu sau galben, după cum deshidratarea s-a făcut la 100°C sau la temperaturi mai mici. Ca și hidroxidul de staniu, are caracter amfoter. Reacționează cu acizi tari formînd săruri de plumb (II), ca de exemplu :



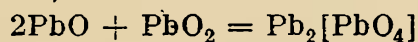
iar cu hidroxizii alcalini formează hidroxoplumbați(II) :



Bioxidul de plumb sau *oxidul de plumb* (IV), PbO_2 , se obține prin oxidarea unei sări de plumb (II), cu un hipoclorit alcalin sau clorură de var, sau pe cale electrolitică. Este o pulbere brună insolubilă în apă. Prin topire cu hidroxizi alcalini formează *hexahidroxoplumbați*, $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{Pb}(\text{OH})_6]$.

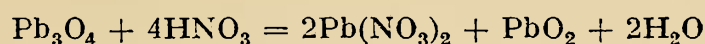
Prin încălzire, bioxidul de plumb se descompune în oxid de plumb și oxigen (este oxidant). Frecat cu substanțe inflamabile, cum este fosforul roșu sau sulful, le aprinde. De aceea se adaugă ca oxidant în compoziția chibriturilor.

Miniul, Pb_3O_4 , poate fi considerat ca rezultat prin combinarea oxidului de plumb cu bioxidul de plumb :



adică ar fi un *tetroxoplumbat* (IV) *de plumb* (II). Dovadă că conține un atom de plumb (IV) și doi atomi de plumb (II) este faptul că prin tratare

cu acid azotic se transformă într-un amestec de azotat de plumb (II) și bioxid de plumb :



Miniul se obține prin încălzirea oxidului de plumb, în curent de aer la circa 500°C. Este o pulbere de culoare roșie intensă, insolubilă în apă și în dizolvanți organici. Peste 585°C se descompune :



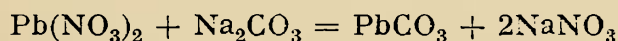
Miniul este foarte mult utilizat în pictură pentru culoarea lui roșie intensă, în industrie pentru vopsele de ulei (care protejează obiectele metalice pe care sînt aplicate), la prepararea unor chituri, la fabricarea de linoleum, în industria cauciucului și explozivilor, a bateriilor electrice, în metalurgie, medicină etc.

SĂRURILE DE PLUMB

Dintre sărurile de plumb, mai importante sînt cele ale plumbului (II). Ele se obțin de obicei din oxid de plumb sau plumb metalic. Prin tratare cu acid azotic sau acid acetic se formează azotatul sau acetatul de plumb, care sînt săruri solubile. Sărurile de plumb insolubile se obțin din săruri de plumb solubile (azotat sau acetat) prin reacții de dublu schimb.

Acetatul de plumb(II), $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, este un produs cristalin, cu gust dulceag (de unde și numele de zahăr de plumb), foarte toxic. Dacă în soluțiile apoase de acetat de plumb se introduc cantități de oxid de plumb rezultă *acetați bazici*, ca de exemplu $\text{Pb}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})$. Acetatul de plumb este folosit în industria textilă (imprimerie și vopsitorie), cum și în medicină.

Carbonatul de plumb (II), PbCO_3 , se găsește în natură sub forma mineralului *ceruzit*. Se poate prepara prin trecerea unui curent de bioxid de carbon printr-o soluție diluată de acetat de plumb sau prin tratarea unei sări solubile de plumb cu carbonat de amoniu sau de sodiu :



Carbonatul de plumb este o substanță albă, cristalină, foarte puțin solubilă în apă. Prin încălzire se descompune în oxid de plumb și bioxid de carbon.

Carbonatul bazic de plumb, $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$, se prepară prin diferite metode care se bazează în principiu pe acțiunea bioxidului de carbon asupra acetaților bazici solubili, rezultați la rîndul lor prin atacarea plumbului cu acid acetic și aer.

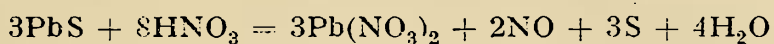
Este o pulbere albă, amorfă, care cu uleiul de în formează vopsele cu o bună putere de acoperire. Aceste vopsele prezintă însă inconvenientul că sînt toxice, iar cu urmele de hidrogen din atmosferă formează sulfura de plumb, PbS , neagră.

Sulfatul de plumb(II), PbSO_4 , se găsește în natură sub forma mineralului *anglezit*. Se prepară tratînd săruri de plumb solubile cu acid sulfuric diluat. Este o substanță albă, practic insolubilă în apă.

Sulfura de plumb(II), PbS , se găsește în natură sub formă de *galenă*, cristale octaedrice sau cubice de culoare cenușie, cu luciu metalic. Se poate prepara prin încălzirea plumbului în vapori de sulf sau, sub formă de precipitat negru, prin tratarea unei sări de plumb solubile cu hidrogen sulfurat.

Prin încălzire în aer, sulfura de plumb este oxidată la sulfat de plumb și oxid de plumb, reacție care stă la baza obținerii plumbului.

Prin încălzire în curent de hidrogen, sulfura de plumb este redusă la metal. Acidul clorhidric concentrat descompune sulfura de plumb cu degajare de hidrogen sulfurat. Acidul azotic diluat o oxidează la sulf:



Cristalele de sulfură de plumb sînt folosite în radiofonie.

NOȚIUNI GENERALE DESPRE METALE

Datorită proprietăților pe care le prezintă, metalele și aliajele lor ocupă un loc primordial în dezvoltarea economiei unei țări; ele constituie baza de materie primă valoroasă pentru industria constructoare de mașini și pentru alte ramuri industriale.

METALE

STRUCTURA METALELOR

Metalele în stare solidă manifestă proprietăți care le deosebesc de celelalte elemente în stare solidă. Aceste proprietăți sînt o consecință a structurii lor.

Structura cristalină a metalelor. Spre deosebire de nemetale, la metale în stare solidă, atomii de sodiu, de calciu, de aluminiu, de titan etc. nu sînt învecinați de unul, respectiv doi, trei sau patru atomi, în număr corespunzător valențelor lor, ci de un număr mult mai mare de atomi. Metalele cristalizează astfel, încît fiecare atom este înconjurat de numărul maxim de atomi pe care îi permite geometria cristalului respectiv pentru ca întreg ansamblul să ocupe cel mai mic volum posibil.

Există două structuri metalice în care atomii sînt așezați cît mai compact, și anume structura cubică compactă și structura hexagonală compactă. În aceste structuri compacte, fiecare atom este învecinat imediat de 12 atomi la distanță egală, adică are numărul de coordinație 12 (în afară de acești atomi, mai este înconjurat și de o altă serie de atomi, dar la distanță cu 41 % mai mare). În rețeaua cubică centrată intern, fiecare atom este învecinat de alți opt atomi, la distanță egală (cum și de alți șase atomi, la o distanță cu 15 % mai mare).

Majoritatea metalelor cristalizează în structuri compacte (din 52 metale, 32 au asemenea structuri).

Există unele metale care cristalizează în mai multe forme polimorfe.

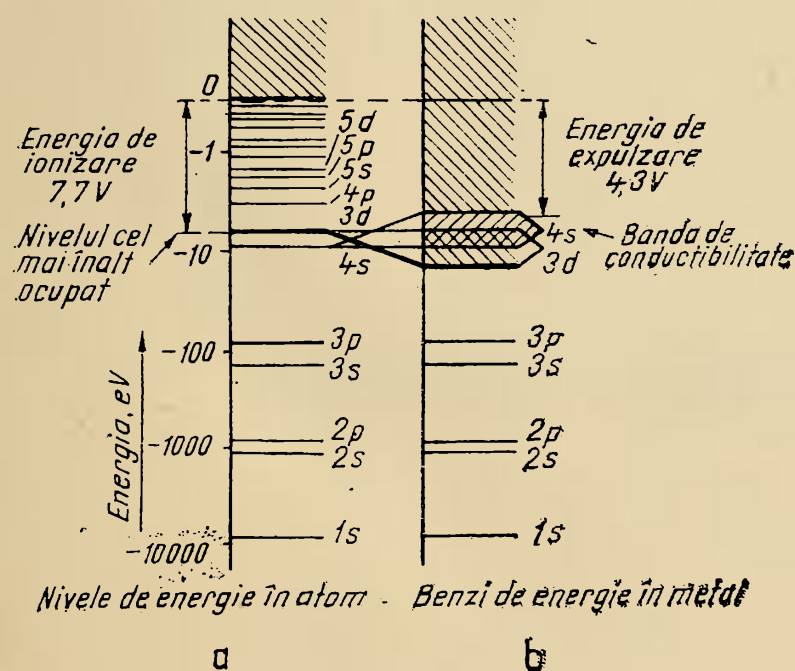
Teoria stării metalice. Unele proprietăți ale metalelor, în special conductibilitatea electrică, au fost explicate de teoria electromagnetică clasică prin existența unor electroni liberi (un „gaz electronic”) în metale. După această teorie, un metal în stare solidă este alcătuit dintr-o matrice (rețea cristalină) de ioni pozitivi prin care se mișcă (difuzează) un număr de electroni mobili („liberi”).

Sînt însă observații în neconcordanță cu această teorie. Astfel, dacă în metal ar exista electroni liberi, aceștia ar trebui să se comporte ca moleculele unui gaz într-un spațiu dat. Or, „gazul electronic” al unui metal are alt conținut caloric decît ar corespunde teoriei clasice a gazelor.

Explicarea și chiar determinarea nu numai a conductibilității metalelor, a fenomenului de termoelectricitate, a emisiei de electroni din filamente încălzite, și chiar și a altor fenomene, a fost însă posibilă prin aplicarea concepțiilor mecanicii cuantice.

Teoria stării solide, cunoscută ca *teoria benzii solidelor*, consideră că, spre deosebire de atomul izolat, în care electronii ocupă anumite nivele de energie, la atomii cuprinși în cristalul solid, aceste nivele de energie nu mai sînt distincte, ci înlocuite prin benzi de energie formate din nivele foarte strînse laolaltă, care pot fi ocupate de electroni. La atomul unui metal, benzile inferioare sînt complete, adică toți orbitalii sînt ocupați, pe cînd banda exterioară, numită și *banda de conductibilitate*, este ocupată numai parțial de electroni.

În starea normală (la 0°K), electronii se găsesc numai în acele benzi de energie care corespund nivelelor de energie ocupate de electroni în atomul izolat cînd acesta este de asemenea în stare normală.



În fig. 172 se arată drept exemplu nivelele de energie în atomul izolat de cupru și într-un atom din cuprul metalic.

În stare fundamentală, atomul de cupru are pe ultimul strat electronic — stratul N — un singur electron; acesta se găsește pe orbitalul (nivelul de energie) $4s$. În exteriorul orbitalului $4s$ se găsesc nivele de energie pe care pot fi promovați electronii atomului cînd aceștia se vor găsi în stare excitată.

Cînd atomii de cupru sînt cuprinși în rețeaua metalică, nivelul de energie $4s$ este extins într-o bandă de energie alcătuită dintr-un număr mare de nivele de energie așezate strînse laolaltă. La fel este și nivelul de energie $3d$, în timp ce celelalte nivele inferioare de energie nu sînt influențate. În același mod sînt strînse în benzi și nivelele de energie superioare nivelului $4s$ (care în starea

Fig. 172. Nivelele de energie în atomul izolat de cupru (a) și în cupru metalic (b). (După H. J. Emeléus și J. S. Anderson.)

fundamentală a atomului nu sînt ocupate) așa încît ar putea fi ocupate de electroni ai atomului de cupru, atunci cînd aceștia vor primi energie în plus.

Ca urmare a existenței benzilor de energie, pentru a expulza electroni din metal este necesară o energie mai mică decît energia de ionizare a atomului izolat. Astfel, pe cînd energia de ionizare a atomului de cupru este 7,7 eV, pentru expulzarea unui electron din cuprul metalic sînt necesari numai 4,3 eV.

Pentru ca să aibă loc transport de electricitate (sau căldură) prin metal, este necesar ca o parte din nivelele superioare de energie din benzi să nu fie ocupate cu electroni, pentru ca prin acceptare de energie din afară, electronii să poată fi promovați pe aceste nivele superioare de energie (ceea ce nu ar fi posibil cînd acestea sînt ocupate cu electroni). Dacă numai jumătate din nivelele de energie ale unei benzi sînt ocupate cu electroni, atunci cealaltă jumătate poate fi ocupată de electroni cu energie mărită (primită din afară). De aceea, prin aplicarea unei tensiuni electrice, practic toți electronii care mai au loc în bandă, căpătînd un surplus de energie, pot contribui la trecerea curentului electric. Dacă mai mult de jumătate din nivelele de energie sînt însă ocupate, atunci și numărul de electroni care pot contribui la conducerea curentului este mai mic decît atunci cînd numai jumătate din nivele sînt ocupate; la fel, cînd mai puțin de jumătate din nivele sînt ocupate. Prin urmare, conductibilitatea electrică a unui metal depinde de numărul de electroni care pot ocupa nivelele de energie neocupate încă, adică de *numărul efectiv de electroni ai metalului*, n_{ef} , și nu de numărul total de electroni care pot difuza în unitatea de volum.

Cînd benzile de electroni ale unui solid sînt complet ocupate cu electroni, adică nu conțin nivele disponibile pentru electroni, substanța respectivă este un *neconductor*. Este cazul solidelor nemetalice, ca de exemplu diamantul, siliciul, sulful, ai căror atomi au octetul completat prin formarea legăturilor covalente cu atomi învecinați.

Pentru ca un neconductor să devină conductor de electricitate trebuie ca un electron (sau mai mulți electroni) să fie ridicat într-o bandă superioară, unde sînt la dispoziție mai multe nivele vacante. Electronii trecuți în banda superioară, cum și cei rămași în banda din care provin (care bandă deci nu mai este complet ocupată) pot prelua transportul curentului. Însă, transferul unui electron dintr-o bandă în alta necesită o cantitate foarte mare de energie. În unele cazuri este suficientă energia unui foton al luminii vizibile sau o radiație ultravioletă, ca să excite în acest sens electronii din banda de conductibilitate, substanța respectivă devenind, sub acțiunea luminii, un conductor de electricitate. Asemenea substanțe, ca, de exemplu, seleniul, se numesc *fotoconductoare*. Ele fac parte din clasa *semiconductoarelor*.

Semiconductoarele sînt substanțe neconductoare în condiții obișnuite, dar care, în condiții speciale, pot dobîndi conductibilitate electrică, deși mai mică decît a metalelor.

La semiconductoare, conductibilitatea crește o dată cu creșterea temperaturii, deoarece numărul de electroni care pot trece în banda de

energie superioară devine mai mare. Cu cît este mai mare distanța între banda care conține electronii excitabili și banda în care aceștia pot fi transferați, cu atît este mai mic numărul de electroni care, la o anumită ridicare de temperatură, pot fi trecuți de la o bandă la alta. La o distanță prea mare între aceste două benzi nu se mai manifestă conductibilitate în cristalul respectiv. Prin urmare, între conductoare și semiconductoare este numai o diferențiere cantitativă și între ele nu se poate face o delimitare netă.

Se consideră neconductoare elementele ale căror tensiuni de excitare minimă sînt mai mari de 6 eV, semiconductoare cele ale căror tensiuni, de excitare minime sînt aproximativ de 6 eV și conductoare (metale), elementele ale căror tensiuni de excitare minime sînt mai mici de 6 eV.

La unele semiconductoare, conductibilitatea se datorește prezenței unor urme de impurități introduse în mod special. Astfel germaniul (sau siliciul) în stare pură nu conduce curentul electric, avînd o structură similară diamantului : fiecare atom este legat prin covalențe cu patru atomi vecini. Dacă germaniul este însă cristalizat dintr-o topitură ce conține o cantitate mică de substanță simplă ai cărei atomi conțin cinci electroni de valență, de exemplu arsenul, aceasta se încorporează în rețeaua germaniului.

Din cei cinci electroni de valență ai atomului de arsen, patru electroni formează legături covalente cu atomii de germaniu înconjurători, iar al cincilea formează un nivel de energie intermediar benzilor de energie ale germaniului, favorizînd astfel promovarea electronilor în banda superioară. În modul acesta germaniul devine un semiconductor cu impuritate de tip n , purtătorii de curent avînd sarcină negativă.

În cristalul de germaniu se pot încorpora și substanțe ai căror atomi conțin trei electroni de valență, de exemplu galiul. Acesta are un orbital electronic vacant ce va fi ocupat de un electron provenit de la un atom de germaniu vecin, care devine un ion pozitiv de germaniu ; golul format este însă imediat completat cu un electron provenit de la următorul atom de germaniu, și așa mai departe. Rezultatul este echivalent cu un curent purtat de ioni pozitivi ; ca urmare germaniul devine un semiconductor cu impuritate de tip p .

Într-un semiconductor care conține două regiuni preparate diferit (de tipul p și tipul n), la limita de cuplare a acestor regiuni (*joncțiunea $p-n$*) difuziunea sarcinilor negative (deplasarea electronilor) și difuziunea sarcinilor pozitive (deplasarea golurilor) ajung la o stare de echilibru dinamic. Din acest moment semiconductorul se comportă ca un conductor cu sarcini libere pozitive și negative.

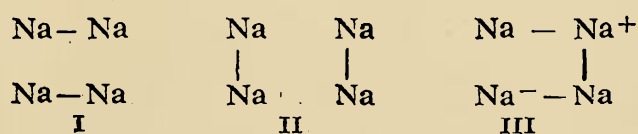
După tensiunea exterioară aplicată unei joncțiuni $p-n$ a semiconductorului, acesta se comportă fie ca un conductor cu rezistență foarte mică (lasă să treacă un curent de intensitate mare), fie ca un conductor cu rezistență foarte mare (lasă să treacă un curent de intensitate mică), fie ca o diodă redresoare (lasă să treacă numai un sens de alternanțe).

Înșușirile semiconductoarelor au permis rezolvarea unor probleme tehnice de mare importanță, ca de exemplu confecționarea de redresoare de curent alternativ, înlocuirea tuburilor electronice în aparatele de radio și de amplificare, în aparatele pentru automatizarea proceselor industriale etc.

Semiconductoarele sînt folosite din ce în ce mai mult pentru confecționarea de *tranzistori*. Aceștia sînt preparați astfel încît pot îndeplini funcții de triodă.

La noi în țară se fabrică semiconductoare la întreprinderea de piese de radio și semiconductoare de la Băneasa — București.

Teoria lui Pauling asupra metalelor. În metal, numărul de atomi care înconjoară un metal în rețeaua cristalină este mai mare decît numărul electronilor de valență ai metalului respectiv. Ținînd seamă de aceasta, L. Pauling presupune că la formarea legăturilor dintre atomi, în metal, covalențele obișnuite sînt în rezonanță între toate perechile de atomi echivalenți. Aceasta se datorește trecerii unuia dintre electroni de la un atom la altul vecin, ceea ce duce la o stabilitate mai mare a metalului. De exemplu, sodiul în stare metalică are fiecare atom înconjurat de alți opt atomi. Fiecare atom de sodiu, avînd un electron, poate forma o legătură prin o pereche de electroni, cu un atom vecin lui. Aceste legături nu sînt însă rigide; ele se desfac și se formează din nou între diferitele perechi de atomi vecini. De aceea se consideră că ele sînt în rezonanță (adică sînt intermediare) între diferitele poziții alternative de tipul:



Pauling consideră că, în cazul metalelor, o parte din atomi pot forma două covalențe (III), adică pot accepta mai mulți electroni decît pot cuprinde orbitalii lor $3s$; *disponibilitatea în atom a unui asemenea orbital adițional pentru a accepta electroni este o condiție necesară pentru formarea structurii metalice*. La sodiu există un asemenea orbital pentru legături provenite de la orbitali hibridi $3s3p$ și nu de la orbitalul $3d$ din starea fundamentală a atomului.

Dacă un atom avînd z electroni de valență este înconjurat de N atomi direct învecinați (adică are numărul de coordinație N), atunci fiecare legătură formată în metal are un *ordin* (număr) *de legătură* mediu $n = z/N$. Astfel, la metalele alcaline, ai căror atomi posedă un electron de valență și sînt înconjurați de cîte opt atomi vecini, legăturile dintre atomi sînt slabe, de ordinul $1/8$. Tăria legăturilor interatomice determină proprietățile metalului, ca de exemplu: duritatea sau punctul de topire. De aceea, metalele alcaline sînt moi, au puncte de topire joase și densitate mică (sub $1,0$).

Cu cît atomii metalelor au mai mulți electroni de valență, cu atît numărul legăturilor pe care le pot forma cu atomii învecinați este mai

mare. Astfel, considerînd secvența elementelor : potasiu, calciu, scandiu, titan, vanadiu, crom se observă corelația între valență și proprietăți : duritatea și densitatea cresc, punctele de topire și de fierbere devin mai ridicate, căldura de topire și de vaporizare mai mari etc. La elementele următoare însă, proprietățile acestora nu sugerează creșterea valenței metalice la 7 pentru mangan, 8 pentru fier și 9 pentru cobalt. Astfel, duritatea, densitatea, punctul de topire etc. rămîn practic constante de la crom la nichel, și apoi descresc de la cupru la zinc. Explicația este că la metalele de tranziție, la formarea legăturilor participă atît orbitalii s și p din stratul electronic exterior, cît și orbitalii d din stratul penultim, care nu este ocupat complet cu electroni. Ca urmare, numărul maxim de legături le formează metalele de tranziție din grupa a VI-a care au toți orbitalii d ocupați cu cîte un electron. Astfel, la crom, toți cei nouă orbitali s , p și d ($3d^5 4s 4p^3$) sînt implicați în legătura metalică. Ca urmare, razele atomice descresc de la potasiu la crom, rămîn constante pînă la nichel și cresc din nou de la cupru la zinc.

PROPRIETĂȚILE METALELOR

Metalele prezintă proprietăți diferite de cele ale nemetalelor. Toate proprietățile caracteristice metalelor sînt valabile pentru metalele în stare solidă și lichidă. În stare gazoasă metalele nu se mai deosebesc de nemetale.

Proprietăți fizice. Metalele au luciu caracteristic, numit *luciu metalic*, datorită puterii lor de reflexie a luminii. Metalele sînt *opace*, chiar în strat subțire, deoarece undele luminoase lovind electronii mobili din metal sînt amortizate și nu sînt transmise mai departe.

Culoarea metalelor este variată. Cele mai multe metale în stare compactă sînt albe, înțelegînd prin alb, albul metalic ; astfel, plumbul, argintul sînt considerate metale albe. Cîteva metale sînt însă colorate : cuprul este galben-roșiatic, aurul — galben, cesiul — gălbui etc. Cînd sînt în pulbere fină, aproape toate metalele au culoare cenușie-neagră (lumina fiind absorbită). De exemplu, argintul, care în mod obișnuit are culoare albă, în pulbere fină este negru.

În tehnică, metalele sînt clasificate în : *metale negre* sau *feroase*, prin care se înțelege fierul (împreună cu fontele și oțelurile), și *metale colorate*, adică *neferoase*.

Densitatea metalelor variază în limite largi ; de exemplu, litiul are densitatea 0,53 sau potasiul are densitatea 0,86, pe cînd platina are densitatea 21,45, iar osmiul, cel mai greu metal, are densitatea 22,7. Se obișnuiește să se considere metalele cu densitatea mai mică decît 5, *metale ușoare*, iar cele cu densitatea peste 5, *metale grele*. Astfel, potasiul, sodiul, calciul, magneziul, aluminiul sînt considerate metale ușoare, pe cînd zincul, staniul, fierul, cuprul sînt metale grele.

Punctul de topire variază foarte mult de la metal la metal. Mercurul, singurul metal lichid, are punctul de topire -39°C ; potasiul și sodiul se topesc la temperaturi sub 100°C (potasiul la $63,5^{\circ}\text{C}$, sodiul la $97,8^{\circ}\text{C}$). Sînt, însă, metale al căror punct de topire este mai înalt decît $1\,000^{\circ}\text{C}$; de exemplu, cuprul se topește la $1\,083^{\circ}\text{C}$, fierul la $1\,528^{\circ}\text{C}$, wolframul la $3\,400^{\circ}\text{C}$. Diferența între punctele de topire ale metalelor este folosită la separarea metalelor între ele, la fabricarea aliajelor și la prelucrarea metalelor.

Conductibilitatea electrică specifică, adică *conductivitatea electrică* (γ) a metalelor este mare. Ea depinde de sarcina, masa și viteza electronului, cum și de numărul efectiv de electroni, n_{ef} , existenți într-un centimetru cub de metal, ceea ce se poate exprima prin formula :

$$\gamma = \frac{e^2}{2 m v} n_{ef} d_l$$

în care d_l reprezintă drumul liber mijlociu al electronilor. (Prin drumul liber mijlociu, teoria corpusculară înțelege drumul parcurs de o particulă în linie dreaptă, între două ciocniri, pe cînd mecanica ondulatorie înțelege o mărime care măsoară capacitatea metalelor de a forma unde electrice staționare în spațiile dintre atomi.)

Astfel, conductibilitatea electrică specifică foarte pronunțată a metalelor din grupa I a sistemului periodic se explică prin faptul că atomii lor liberi au un singur electron pe stratul electronic exterior, care are numărul cuantic $l = 0$. Conform principiului lui Pauli, un strat electronic caracterizat prin numărul cuantic $l = 0$ poate cuprinde cel mult doi electroni. Deci, la atomii izolați ai metalelor din grupa I el este ocupat pe jumătate. În metal, aceasta se traduce prin existența unei benzi de energie ocupată numai pe jumătate, în timp ce celelalte straturi electronice ale atomilor sînt complete. Aceasta înseamnă că numărul efectiv de electroni, n_{ef} , adică numărul de electroni care pot contribui la conducerea curentului electric, este egal cu numărul electronilor de valență al atomilor. La alte metale, numărul efectiv de electroni, n_{ef} , este mai mic decît numărul electronilor de valență.

Conductibilitatea electrică a metalelor este influențată de oscilațiile atomilor în jurul pozițiilor fixe din rețeaua cristalină, de neregularitățile rețelei cristaline, cum și de prezența unor atomi străini conținuți ca impurități în rețea.

Deoarece prin creșterea temperaturii, oscilațiile atomilor se intensifică, undele staționare ale electronilor se formează mai greu, deci conductibilitatea electrică a metalului scade. (Prin această proprietate, metalele se deosebesc de electroliți, la care prin creșterea temperaturii mișcările ionilor se intensifică și deci conductibilitatea electrică crește.) La răcire, fenomenul este invers : oscilațiile atomilor în jurul pozițiilor lor din rețeaua cristalină slăbesc, undele staționare ale electronilor se formează mai ușor, deci conductibilitatea electrică a metalului crește. Aproape de zero absolut (-273°C), metalele își pierd complet rezistența electrică și devin conductori „ideali“. Acest fenomen se numește *supraconductibilitate*.

Rezistența electrică specifică sau *rezistivitatea*, adică rezistența pe care o opune curentului electric o porțiune din metal cu o secțiune de 1 cm^2 și o lungime de 1 cm , se exprimă în ohmi·centimetri ($\Omega \cdot \text{cm}$). La 20°C , rezistența electrică specifică a argintului este $1,62 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, a cuprului $1,72 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, a aluminului $2,82 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, a plumbului $20,63 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, a mercurului $95,9 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ etc.

Conținutul de substanțe străine într-un metal mărește rezistența lor electrică, deoarece atomii substanțelor străine intră în rețeaua cristalină a metalului și împiedică astfel formarea undelor staționare ale electronilor (deci valoarea lui d_l este micșorată). De aceea, pentru rezistențe electrice se folosesc aliaje și nu metale pure. Astfel, pe cînd rezistența electrică specifică a nichelului este $7 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ și a cromului $15,8 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, un aliaj cu 20 % nichel și 80 % crom are rezistența electrică specifică $110 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$.

Cu cît un metal are rezistența electrică specifică mai mică, cu atît conduce mai bine curentul electric. Cea mai mare conductibilitate electrică o au argintul ($0,98 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), cuprul ($0,593 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), aurul ($0,42 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) și alumiul ($0,38 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) și cea mai mică o au plumbul ($0,046 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) și mercurul ($0,011 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Așa se explică de ce conductorii electrici (sîrmele) se fac din cupru sau aluminiu.

Conductibilitatea termică a metalelor este capacitatea lor de a conduce căldura. Ea este de asemenea influențată de numărul efectiv de electroni, cum și de drumul liber mijlociu al electronilor.

Conductibilitatea termică specifică, adică *conductivitatea termică*, λ , se exprimă prin relația :

$$\lambda = \frac{\pi^2 k^2 T}{6mv} n_{ef} d_l,$$

unde k reprezintă așa-numita *constanta lui Boltzmann*, adică raportul dintre constanta gazelor R și numărul lui Avogadro, iar T — temperatura absolută. Ea se măsoară prin cantitatea de căldură care se propagă timp de o secundă printr-un centimetru cub din metalul respectiv și se exprimă în $\text{cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{grd}$. În tehnică se notează în $\text{kcal/m} \cdot \text{h} \cdot \text{grd}$.

Dintre metale, cea mai mare conductivitate termică au argintul ($0,98 \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{grd}$), cuprul ($0,94 \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{grd}$), aurul ($0,71 \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{grd}$) și alumiul ($0,5 \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{grd}$); cea mai slabă conductivitate termică au plumbul ($0,03 \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{grd}$) și mercurul ($0,02 \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot \text{grd}$).

Conductibilitatea termică a metalelor are mare importanță în tehnică. Astfel, instalațiile la care se cere o încălzire și răcire rapidă, cum sînt cazanele de abur, schimbătoarele de căldură, caloriferele, radiatoarele automobilelor, se fabrică din metale cu bună conductibilitate termică.

Proprietăți magnetice. Orice corp introdus într-un cîmp magnetic este supus unei forțe, al cărei efect se poate manifesta în două moduri: corpul este respins spre regiunea de intensitate minimă a cîmpului magnetic sau corpul este atras spre regiunea de intensitate maximă a cîmpului magnetic. Substanța din care este format corpul, în primul caz este *dia-*

magnetică, iar în al doilea caz este paramagnetică. Când între polii unui magnet puternic sînt introduse substanțe diamagnetice, ele se așază perpendicular pe liniile de forță, iar cele paramagnetice, de-a lungul liniilor de forță (fig. 173). Bismutul, staniul, plumbul, cuprul, argintul, sînt diamagnetice; aluminiul, platina, cromul, titanul, vanadiul, manganul sînt paramagnetice. La fier, cobalt, nichel și gadolinu, paramagnetismul se manifestă cu intensitate excepțională; aceste metale sînt feromagnetice.

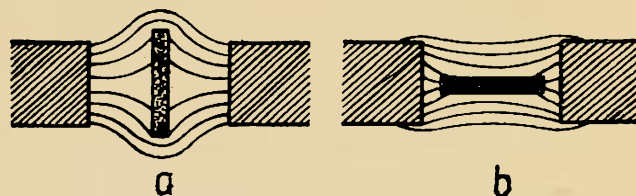


Fig. 173. Orientarea substanțelor diamagnetice (a) și paramagnetice (b) în cîmp magnetic.

Ca măsură pentru comportarea magnetică a substanțelor se folosește susceptibilitatea magnetică. Ea măsoară capacitatea de acceptare a liniilor de forță a cîmpului magnetic. Susceptibilitatea diamagnetică are valori negative și este independentă de temperatură; cea paramagnetică are valori pozitive și variază cu temperatura.

Comportarea magnetică a metalelor poate fi explicată pe baza structurii lor electronice.

Orice electron, fiind o sarcină electrică în mișcare, produce un moment magnetic. Prin urmare, în mișcarea lui în învelișul de electroni al unui atom, el reprezintă un magnet elementar; el are un moment magnetic de spin și un moment magnetic orbital (v. „Structura atomului”).

Atomii în ansamblul lor avînd un număr de electroni, momentele lor magnetice, de spin și momentele orbitale se însumează. Dacă atomii au un număr par de electroni împerecheați, atunci momentele orbitale și momentele de spin ale electronilor se compensează și atomii respectivi au momentul magnetic permanent zero. Este cazul substanțelor diamagnetice. Dacă în atomi există un număr impar de electroni și, deci, au un singur electron cu spin necompensat, atunci atomii au un moment magnetic permanent. Este cazul substanțelor paramagnetice.

Determinarea momentului magnetic folosește la stabilirea numărului de electroni necuplați ai unui atom.

Toți atomii liberi și ionii cu structuri electronice complete sînt diamagnetici, întrucît momentele lor orbitale și de spin se compensează. Prin urmare, toate gazele rare, ionii cu configurație de gaz rar și ionii care, în afară de straturi de gaz rar, mai posedă straturi completate cu electroni d și f , sînt diamagnetice (de exemplu: Ag^+ , Cd^{2+} , In^{3+} , Sn^{4+}). De asemenea, sînt diamagnetici atomii și ionii care conțin, în afară de straturile complete de electroni, cîte o pereche de electroni s , întrucît aceștia nu au moment orbital, ci numai un moment de spin (de exemplu Be , Zn , Pb^{2+} , Se^{4+}). Toți ceilalți ioni sînt paramagnetici.

Cînd substanțele sînt introduse într-un cîmp magnetic exterior, sub influența acestui cîmp, în fiecare atom se formează un moment magnetic indus, opus direcției liniilor de forță, și care se suprapune peste momentul permanent al fiecărui atom (atunci cînd acesta există).

La substanțele diamagnetice, care au momente magnetice permanente zero, cîmpul magnetic exterior induce un moment magnetic prin faptul că modifică viteza electronilor, din care cauză momentele electronilor nu se mai compensează reciproc. Momentul diamagnetic indus are totdeauna sensul opus liniilor de forță ale cîmpului exterior; de aceea, susceptibilitatea substanțelor diamagnetice este negativă.

Diamagnetismul este o proprietate generală a materiei. La substanțele para- și feromagnetice, ea nu se observă, fiind acoperită de susceptibilitatea para-, respectiv feromagnetică, cu mult mai mare.

La substanțele paramagnetice, în condiții obișnuite, momentele magnetice ale atomilor nu se manifestă, deoarece din cauza agitației termice, moleculele, respectiv atomii, sînt în dezordine. Însă, sub acțiunea unui cîmp magnetic exterior, moleculele se orientează astfel, încît axele lor magnetice să fie paralele cu liniile de forță; momentele magnetice ale atomilor se însumează și rezultă un moment magnetic permanent, total, orientat în direcția liniilor de forță. Acest moment depinde de temperatură, fiind mai mare la temperaturi joase.

Deci la substanțele paramagnetice, magnetismul indus suprapunindu-se magnetismului permanent, substanțele manifestă proprietăți paramagnetice.

La metale, magnetismul este alcătuit din însumarea algebrică a magnetismului electronilor mobili cu magnetismul resturilor atomilor din rețea. De aici rezultă că, chiar dacă acestea din urmă au straturile electronice complete, deci sînt diamagnetice, metalul poate fi paramagnetic. Astfel, de exemplu, metalele alcaline și alcalino-pămîntoase sînt paramagnetice, deși ionii lor sînt diamagnetici.

În perioadele lungi din sistemul periodic, unde există metale de tranziție, paramagnetismul crește o dată cu creșterea numărului de ordine. De exemplu, în perioada a patra, paramagnetismul este slab la potasiu și calciu, începe să crească de la scandiu și este foarte accentuat la mangan; fierul cobaltul și nichelul sînt feromagnetice, ceea ce apare ca o accentuare a creșterii magnetismului manifestat la metalele anterioare. (De altfel, în unele aliaje, cromul și manganul sînt feromagnetice.) Elementele care urmează elementelor de tranziție în serie sînt diamagnetice; diamagnetismul scade o dată cu creșterea numărului de ordine.

Paramagnetismul metalelor de tranziție din grupa a V-a pînă la grupa VIII-a secundară este cauzat de faptul că atomii care formează rețeaua cristalină a metalului au straturile electronice exterioare parțial ocupate și, deci, prezintă paramagnetism dominant.

Feromagnetismul metalelor este un caz special al paramagnetismului. El apare cînd straturile electronice incomplete ale atomilor au număr cuantic secundar mare și cînd distanța dintre nucleele atomice din rețea este mai mare față de raza acestor atomi. Aceste condiții sînt satisfăcute nu numai la fier, cobalt, nichel, ci și la unele metale din grupa lantanelor, la care s-a constatat feromagnetism.

Metalele feromagnetice, mai ales fierul și oțelul, sînt folosite pentru busole, la fabricarea electromagneților necesari în telecomunicații, la electromotoare, dispozitive de comandă etc.

Proprietăți chimice. Metalele au caracter electropozitiv, deoarece atomii lor au tendința să cedeze electronii din straturile electronice exterioare și astfel trec în ioni cu sarcină pozitivă. Prin faptul că cedează electroni, metalele sînt reducători.

Prin așezarea metalelor după ordinea crescîndă a potențialelor normale, începînd cu metalul cel mai puternic electropozitiv, se obține *seria tensiunilor electrochimice* sau *seria de activitate* a metalelor (v. „Forțe Electromotoare”) :

K, Na, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Cr,	Fe, Ni, Sn, Pb,	H,	Cu, Bi, Sb, Hg, Ag,	Pt, Au
← Nu se găsesc în stare nativă →	← Rareori în stare nativă →		← Deseori în stare nativă →	← În stare nativă →
← Înlocuiesc hidrogenul din apă și din acizi diluați →			← Atacate de acizi oxidanți →	← Nu sînt atacate de acizi →
← Formează oxizi stabili →			← Oxizii se descompun la cald →	
← Creșterea caracterului electropozitiv →				
← Scăderea activității chimice →				

Cu cît metalul este așezat mai mult la începutul seriei, cu atît cedează mai ușor electronii de valență trecînd în ioni, adică este mai activ; acceptarea electronilor de către ioni, adică refacerea atomilor din ioni, este cu atît mai accentuată cu cît metalul se găsește așezat mai la sfîrșitul seriei.

Combinarea metalelor cu oxigenul se face cu atît mai energic cu cît metalul este așezat mai la începutul seriei. Astfel potasiul, sodiul, calciul, se oxidează direct în aer, la temperatura obișnuită; metalele de la magneziu pînă la plumb se oxidează în aer la încălzire; cuprul și mercurul se oxidează în aer numai la încălzire puternică, iar argintul, platina și aurul nu se combină direct cu oxigenul nici la temperatură obișnuită, nici la temperatură ridicată. Din această cauză, ele se numesc *metale prețioase* (sau *nobile*), spre deosebire de celelalte, numite *metale obișnuite* (sau *nenobile*).

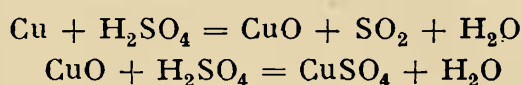
Cu cît oxidarea se face mai energic, cu atît oxidul rezultat este mai stabil și deci mai greu redus de hidrogen. De exemplu, pe cînd oxidul de calciu nu poate fi redus de hidrogen, oxidul de cupru este redus ușor, chiar prin trecerea unui curent de hidrogen peste masa încălzită.

Oxizii metalelor sînt anhidride bazice, spre deosebire de oxizii nemetalelor, care sînt anhidride acide. Această diferențiere nu este însă strictă, deoarece și oxizii unor metale, mai ales ai celor cu valențe superioare, formează acizi; de exemplu, Mn_2O_7 formează acidul permanganic, $HMnO_4$. De asemenea există oxizi de metale cu caracter amfoter, de exemplu Al_2O_3 . Totdeuna însă la metale, cînd au mai mulți oxizi, cel puțin un oxid este bazic.

După așezarea metalelor în serie față de hidrogen rezultă comportarea lor diferită. Metalele așezate înaintea hidrogenului îl pot înlocui în combinații, deoarece atomii lor cedează electroni mai ușor decît atomii de hidrogen; cu cît metalul este așezat mai departe de hidrogen, cu atît îl înlocuiește cu mai multă energie. Astfel, potasiul și sodiul înlocuiesc energic hidrogenul din apă chiar la temperatura obișnuită; calciul are această

acțiune la o încălzire slabă; magneziul reacționează cu apa la fierbere; fierul descompune vaporii de apă la incandescență. Metalele așezate în serie după hidrogen nu-l înlocuiesc, deoarece atomii lor cedează mai greu electronii decât atomii de hidrogen. Astfel, cuprul și argintul nu reacționează cu apa în nici o condiție.

În mod similar se comportă metalele și față de acizi. Pe cînd metalele de la începutul seriei pînă la hidrogen reacționează cu acizii diluați, punînd hidrogenul în libertate, metalele de la cupru pînă la argint sînt atacate numai de acidul azotic și acidul sulfuric concentrat (acizii oxidanți). Aceștia oxidează întîi metalul, iar oxidul rezultat reacționează cu altă cantitate de acid; în acest caz, hidrogenul nu se eliberează, ci formează apa. Ca exemplu se reamintește reacția între cupru și acid sulfuric:



Platina și aurul nu sînt atacate de nici un acid.

Cu halogenii, metalele se combină direct formînd halogenuri, energia de combinare fiind cea mai accentuată la metalele alcaline. Astfel, potasiul reacționează violent cu clorul, producînd explozie; platina și aurul nu sînt clorurate decât de apa regală.

Toate metalele, cu excepția aurului, se combină cu sulful formînd sulfuri; metalele alcaline reacționează la cald energic cu sulful, pe cînd platina nu reacționează decât în stare fin divizată (pulbere). În general, cu cît metalele se găsesc în stare de diviziune mai fină, cu atît combinarea lor cu sulful este favorizată.

Cînd sărurile metalice sînt dizolvate în apă, prin disociație electro-litică metalul are rol de cation. De exemplu, la disociația clorurii de sodiu, sodiul are rolul de cation, iar clorul, de anion (Na^+ , Cl^-). De aceea, *metalele se mai definesc drept elemente care formează cationi simpli, cînd combinațiile acestor elemente sînt dizolvate în apă.*

OBȚINEREA METALELOR

În natură, metalele se găsesc în pămînt, însă numai puține în stare liberă, adică în stare *nativă*. Acestea sînt metalele cele mai puțin active: aurul, platina, argintul și mercurul. Toate celelalte metale se găsesc în stare combinată, sub formă de oxizi, sulfuri, sulfati, carbonați, cloruri, silicați etc. Combinațiile metalelor existente în natură în stare mai mult sau mai puțin pură se numesc *minerale*.

Dintre oxizi, mai importanți sînt: Fe_2O_3 — hematitul; Fe_3O_4 — magnetitul; $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — limonitul; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — bauxita; SnO_2 — casiteritul; MnO_2 — piroluzita; $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ — cromitul.

Dintre sulfuri, mai importante sînt: PbS — galena; ZnS — blenda; FeS_2 — pirita; $\text{CuS} \cdot \text{FeS}$ — calcopirita; FeAsS — mispichelul; HgS — cina-brul; Ag_2S — argentitul; Sb_2S_3 — stibina.

Dintre carbonați, mai importanți sînt: FeCO_3 — *sideroza*; $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ — *malahitul*; MgCO_3 — *magnezitul*; BaCO_3 — *witeritul*.

Cînd mineralele conțin o cantitate suficient de mare de metale (sau nemetale), încît extragerea lor să fie convenabilă din punct de vedere tehnico-economic, ele se numesc *minereuri*. De exemplu, minereul de fier trebuie să conțină cel puțin 30 % Fe, fie în oxizi, fie în carbonați; minereul de cupru trebuie să conțină cel puțin 2 % Cu, în sulfuri sau oxizi.

Uneori minereurile conțin mai multe metale a căror extracție este convenabilă. Asemenea minereuri se numesc *polimetalice* (de exemplu minereul de fier și vanadiu sau minereul de argint și plumb). Există și minereuri care, pe lîngă metalul principal, conțin și nemetale, de obicei sub formă de combinații a căror extracție prezintă interes industrial. Asemenea minereuri se numesc *minereuri complexe* (de exemplu minereul de fier cu fosfor).

Procedeele de obținere a unui metal din minereu constituie *metalurgia metalului respectiv*. Ea cuprinde operațiile de îmbogățire a minereului, de extragere a metalelor din minereu, cum și de purificare a metalelor obținute în stare brută din minereu.

Prepararea minereurilor. În pămînt, mineralele se găsesc amestecate cu substanțe de natură silicioasă, argiloasă sau calcaroasă, a căror prezență nu influențează calitatea metalului, însă îngreuiază procesul lui de obținere (micșorează indicatorii tehnico-economici). Aceste impurități formează *sterilul* sau *balastul*.

Uneori minereul conține și impurități care înrăutățesc calitatea metalului ce trebuie extras, adică sînt dăunătoare. De exemplu, prezența sulfului, fosforului sau arsenului într-un minereu îi micșorează valoarea industrială.

După ce minereul este extras din zăcămînt, el este supus la operația de preparare a minereului, în vederea obținerii metalului.

Prepararea minereului constă de obicei în fărîmarea (cu concasoare, ciocane mecanice, mori etc.) și apoi spălarea cu apă pentru îndepărtarea mineralelor asociate; sterilul fiind mai ușor este luat de apă, iar minereul rămîne depus. Minereurile mai sărace în metal mai sînt supuse uneori unor procese speciale de îmbogățire. Operațiile de îndepărtare a rocii sterile formează *concentrarea minereului*.

Una din cele mai obișnuite metode pentru a mări concentrația mineralului de bază și a micșora cantitatea de impurități este *flotația*. Această metodă se bazează pe adeziunea selectivă a particulelor minerale la suprafața de separare a două faze.

Există diferite procedee de flotație. Cel mai mare interes tehnic îl prezintă *flotația cu spumă*, care constă în aderarea selectivă a particulelor minerale suspendate în apă, la suprafața bulelor de aer.

În acest procedeu, prin suspensia în apă a minereului măcinat fin se trece un curent de aer. Particulele minerale aderă la bulele de aer și se ridică împreună cu ele la suprafața lichidului formînd spuma mineralizată, iar particulele de steril rămîn în lichid. Pentru a mări selectivitatea, adică a intensifica umectarea, se adaugă în lichid *reactivi de flotație* care se adsorb pe suprafața

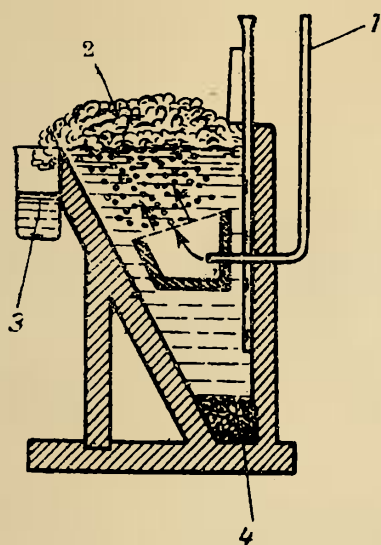


Fig. 174. Instalație de flotație :

1 -- intrarea aerului; 2 -- spumă;
3 -- colector de concentrat;
4 -- steril.

particulelor minerale, impermeabilizându-le față de apă, și fac posibilă aderarea lor la bulele de aer.

Spuma ridicată la suprafață se colectează și apoi concentratul se separă. Particulele de steril, udăte de apă, cad la fund (fig. 174).

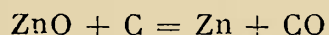
Extragerea metalului din minereu se face diferit după natura chimică a combinației metalice. Când minereul este format din carbonați, se supune unei calcinări pentru îndepărtarea bioxidului de carbon; metalele rămân astfel sub formă de oxizi, care sînt tratați mai departe ca și minereurile de oxizi. Minereurile sulfuroase, în general, sînt supuse unei prăjiri pentru îndepărtarea sulfurii (sub formă de bioxid de sulf) și transformarea metalului în oxid.

1. *Reducerea oxizilor.* Obținerea metalelor prin reducerea oxizilor respectivi se realizează prin diferite metode.

Încălzirea este cea mai simplă metodă de a reduce oxizii la metale. Ea se aplică însă numai la acele metale ai căror oxizi se descompun ușor, de exemplu oxidul de mercur, HgO :

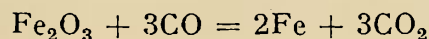


Cărbunele (de obicei cocsul, mai rar mangalul) este unul din cei mai buni reducători folosiți în metalurgie. El se combină cu oxigenul din oxizi formînd oxid sau bioxid de carbon, iar metalul rămîne liber, în stare topită. Așa se obține zincul din oxidul de zinc :



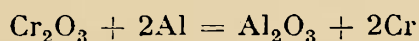
Oxizii metalelor care au caracter electropozitiv nu se pot reduce însă cu cărbune întrucît formează carburi.

Oxidul de carbon este folosit de multe ori pentru reducerea oxizilor metalici. Inițial se folosește tot cărbunele, care, prin ardere incompletă, formează oxidul de carbon, ce se combină cu oxigenul de la minereu, trecînd în bioxid de carbon, iar metalul rămîne liber. În modul acesta se obține fierul din oxizii lui :



Reducerea minereurilor cu oxid de carbon, respectiv cu cărbune, are o largă aplicație tehnică.

Pulberea de aluminiu este folosită pentru a reduce oxizii metalelor care nu se pot reduce cu cărbune, ca de exemplu, oxizii metalelor care se topesc la temperaturi foarte înalte. Reacția de reducere este puternic exotermă, astfel încît temperatura se ridică pînă la 2000°C , cînd metalul redus se topește și se separă de oxidul de aluminiu rezultat din reacție. Un exemplu de aplicare a acestui procedeu este reducerea oxidului de crom :



În același mod se obține manganul, vanadiul, wolframul etc. În locul aluminiului se folosește uneori magneziul sau calciul.

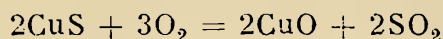
Hidrogenul este un reducător foarte activ, folosit mai des în laborator, de exemplu pentru reducerea oxidului de fier :



Metoda este întrebuințată uneori și în tehnică pentru obținerea unor metale anumite, de exemplu wolframul. După această metodă metalul se obține în formă fin divizată ca pulbere, sub care este foarte reactiv.

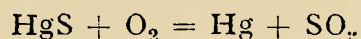
2. *Reducerea sulfurilor.* Obținerea metalelor prin reducerea sulfurilor se face prin diferite metode.

Prăjirea sulfurilor este de fapt operația premergătoare reducerii oxizilor, deoarece prin prăjire sulfurile sînt trecute în oxizi :

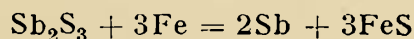


Prăjirea sulfurilor este o metodă curentă în metalurgie. De ea este legată de multe ori și fabricarea acidului sulfuric prin întrebuințarea bioxidului de sulf obținut ca subprodus al prăjirii.

Sînt însă sulfuri care prin încălzire sînt reduse direct la metal, de exemplu sulfura de mercur :



Fierul este folosit pentru a reduce unele sulfuri, de exemplu sulfura de antimoniu, de arsen sau de mercur :



Această metodă este bazată pe reacția sulfurilor cu metalele care au o afinitate mai mare față de sulf decît metalul din sulfură.

3. *Metode electrochimice.* Unele metale se obțin ușor din combinațiile lor, prin metodele electrolitice de reducere. Electroliza se poate face în soluție sau în topitură (v. „Electroliza“).

Metalele care nu descompun apa pot fi obținute prin electroliza soluției combinațiilor lor. Metalele puternic electropozitive se obțin de obicei în tehnică prin electroliza topiturilor. În modul acesta se realizează industrial fabricarea aluminiului, calciului, magneziului și sodiului.

Topiturile oxizilor sau halogenurilor metalelor respective conțin adaosuri care le scad punctul de topire și le măresc conductibilitatea fără să fie descompuse electrolitic în condițiile respective ale electrolizei (*fondanți*).

Clasificarea procedelor de obținere a metalelor. După condițiile în care au loc, procedeele metalurgice pentru obținerea metalelor se împart în trei grupe principale : pirometalurgice, hidrometalurgice și electrometalurgice.

Procedeele pirometalurgice se caracterizează prin faptul că folosesc temperaturi înalte. Astfel, prăjirea și calcinarea sînt procedee pirometalurgice.

Procedeele hidrometalurgice cuprind toate procedeele în care metalele se obțin prin prelucrarea minereurilor cu soluții apoase de reactivi chimici. De exemplu, cuprul se poate extrage și din minereuri mai sărace de 2% Cu, prin metode hidrometalurgice, cum este tratarea cu acid sulfuric sau cu clorură de sodiu; metalul trece în soluție, de unde este apoi separat prin diferite metode.

Procedeele electrometalurgice folosesc curentul electric. Ele se împart la rîndul lor în două categorii: *procedee electrotermice*, cînd curentul electric folosit servește drept sursă de căldură, și *procedee electrochimice*, cînd curentul electric are acțiune electrolitică asupra soluției sau topiturii.

Metode de obținere a metalelor de înaltă puritate. S-a constatat că unele metale considerate mai înainte ca foarte pure prezintă încă impurități care le modifică proprietățile. Astfel, aluminiul de înaltă puritate are conductibilitatea electrică cu mult mai mare decît aluminiul obișnuit; de asemenea el este mult mai moale, aproape ca plumbul. Titanul de înaltă puritate nu mai este casant, ci este atît de plastic încît poate fi laminat în foi subțiri.

Prezența impurităților în așa numitele metale pure nu numai că modifică de cele mai multe ori proprietățile acestora, ci este chiar dăunătoare pentru anumite întrebuințări. Astfel, materialele întrebuințate în reactoarele nucleare, cum sînt borul, cadmiul, zirconiu, trebuie să prezinte condiții de puritate deosebit de înaltă (cel mult milionimi sau chiar zecimi de milionimi de procente de impurități). Tot așa, pentru a folosi ca semiconductoare, germaniul sau siliciul trebuie să aibă o puritate atît de înaintată încît să conțină la 10 milioane atomi cel mult un atom de alt element ca impuritate.

Pentru a obține metale de o asemenea înaltă puritate s-au elaborat metode speciale de afinare, dintre care mai importante sînt: afinarea metalelor prin retopirea lor în vid, topirea zonală a metalelor, descompunerea compuşilor volatili ai metalelor pe o suprafață incandescentă.

Prima metodă, *afinarea metalelor prin retopirea lor în vid*, care este o distilare în vid, se bazează pe diferența între punctul de fierbere al metalului ce trebuie afinat și cel al impurităților. Ea folosește pentru purificarea litiului, calciului, stronțului, bariului, cum și a cromului, manganului și beriliului.

A doua metodă, *topirea zonală*, se bazează pe diferența de solubilitate a impurităților în faza solidă și lichidă a metalului supus rafinării. Metalul, în formă de bară, așezat într-un creuzet special, trece foarte încet printr-un cuptor, care are o zonă de temperatură înaltă. În această zonă metalul se topește, iar impuritățile se adună în topitură; prin deplasarea zonei de metal lichid de-a lungul barei, impuritățile din bara de metal se deplasează, așa încît la urmă sînt adunate la un capăt al barei. Operația se repetă de mai multe ori. Cu ajutorul acestei metode se obțin germaniul, siliciul, staniul, aluminiul, bismutul și galiul de o puritate deosebit de înaintată.

A treia metodă constă în *descompunerea unor compuşii metalici volatili* (în special halogenuri) pe o suprafață metalică incandescentă, de obicei un

filament; metalul din combinație se depune pe filament. Această metodă se aplică la obținerea titanului, zirconului, cromului, tantalului, niobiului, vanadiului etc. de înaltă puritate.

ALIAJE

În stare pură, cele mai multe metale nu au totdeauna proprietăți corespunzătoare utilizării în diferitele domenii ale tehnicii. Numai după adăugarea anumitor substanțe, proprietățile metalelor — în special duritatea și rezistența față de agenții chimici — sînt sensibil îmbunătățite. De aceea se topesc împreună anumite metale sau uneori metale cu nemetale. Amestecurile de metale, omogene în stare topită, și produsele lor de solidificare se numesc *aliaje*.

Aliajele rezultă numai atunci cînd metalele componente sînt miscibile între ele în stare topită; cu alte cuvinte, aliajele topite reprezintă soluții de metale.

În industrie, elaborarea aliajelor se face prin topirea împreună a metalelor componente, sau prin prelucrarea directă a minereurilor, metodă care se aplică de obicei pentru aliajele fierului, adică la fonte și feroaliaje (de exemplu feromangan, ferocrom, ferosiliciu etc.). După scopul pentru care sînt folosite, aliajele au o compoziție stabilită în anumite limite.

Natura aliajelor poate fi diferită; unele rămîn omogene și după solidificare, adică formează soluții solide, altele metalele componente sînt miscibile între ele în stare topită, însă în stare solidă sînt numai parțial sau chiar deloc miscibile, astfel încît, la solidificare, componentul nemiscibil se separă, iar aliajul devine granulos. De asemenea, unele metale, la solidificare, formează între ele combinații intermetalice. După comportarea diferită a metalelor componente, aliajele au structuri diferite.

Structura aliajelor. Solidificarea unui metal sau a unui aliaj este totdeauna un proces de cristalizare. Cristalele sînt uneori vizibile chiar cu ochiul liber, altele pot fi observate cu microscopul sau, în cazuri speciale, cu ajutorul interferenței razelor X. Însă, spre deosebire de cristalizarea sărurilor din soluții, cristalizarea metalelor și aliajelor nu se face în deplină libertate de spațiu; fiecare particulă este stîngherită de particula vecină. Asemenea particule au suprafețe deformate din cauza contactului cu alte particule; ele se numesc *cristalite*. Mărirea lor depinde de viteza de cristalizare (fig. 175).

Proprietățile unui aliaj nu depind așa de mult de compoziția chimică a aliajului, cît de structura acestuia. Din cauza structurilor atît de variate ale aliajelor, studiul naturii lor a format o știință aparte, *metalografia*. Dezvoltarea pe care a luat-o întrebuințarea metalelor în ultimul timp, ca o consecință a dezvoltării industriilor, a ridicat considerabil importanța metalografiei; cercetarea structurii metalelor și aliajelor, a proprietăților

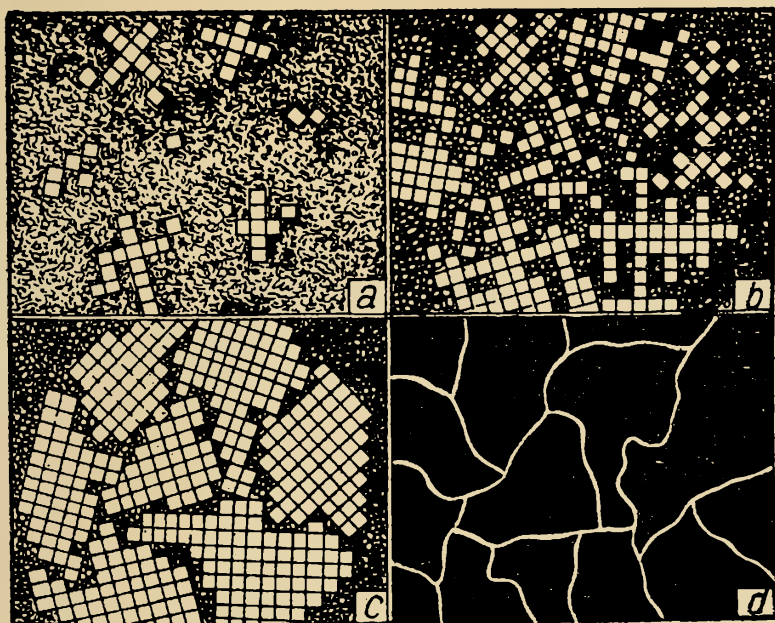


Fig. 175. Formarea cristalitelor :

a - formarea centrelor de cristalizare; b - creșterea cristalelor
c - realizarea contactului între cristale; d - îmbinarea cristalelor.

alteale mai slab. În modul acesta, suprafața șlefuită fiind diferit atacată, se pot distinge la microscop elementele structurale ale aliajului.

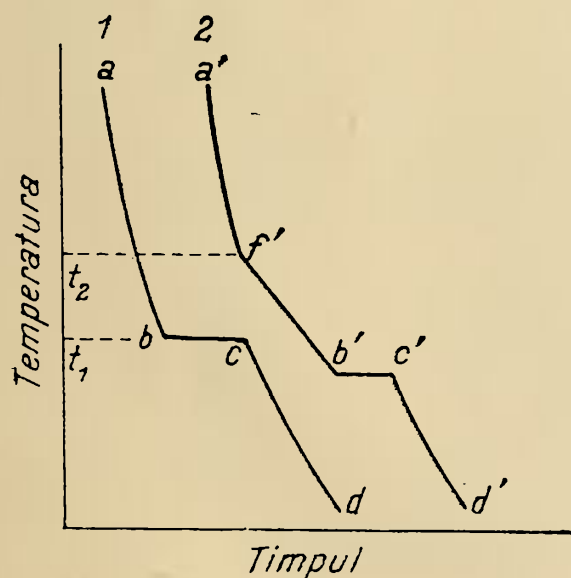


Fig. 176. Curba de răcire (1) și diagrama de echilibru (2) la metalele care formează amestecuri în stare solidă.

stare solidă) cu temperatura datorită răcirii în continuare a masei de metal. După ce întreaga masă de metal s-a solidificat, scăderea tem-

și posibilităților lor de utilizare este o problemă primordială pentru tehnicienii din timpurile noastre.

Pentru cercetarea structurii metalelor și a aliajelor, metalografia folosește ca metode: cercetarea microscopică, analiza termică, analiza structurală cu ajutorul razelor X etc.

Cea mai simplă metodă este *cercetarea la microscop*. Pentru acestea se tratează o suprafață plană șlefuită a unei bucăți de aliaj cu un acid astfel ales, încât anumite cristale din masa aliajului să fie atacate mai puternic, iar

Analiza termică este o metodă fizico-chimică de cercetare a compoziției și naturii aliajului. Ea se folosește de diagrame, care indică variația temperaturii topiturilor de metale în curs de răcire, în funcție de timp (*curbe de răcire*).

Pentru trasarea unei diagrame, se notează pe ordonată temperaturile și pe abscisă timpul în care are loc procesul de răcire. În cazul unei topituri formate dintr-un singur metal, la început scăderea temperaturii se face în mod regulat (fig. 176, curba 1) (porțiunea *ab*). După un interval de timp, temperatura nu mai scade însă, ci rămâne constantă un timp; curba prezintă un prag, respectiv un palier, (porțiunea *bc*). Acesta corespunde solidificării¹⁾ topitului și provine din însumarea temperaturii cauzată de căldura de cristalizare (eliberată de metal la trecerea în

¹⁾ Asemenea praguri în curbele de răcire se mai observă și atunci când au loc degajări de căldură legate de trecerea metalului în altă modificare alotropică.

peraturii continuă datorită răcirii treptate a metalului pînă la temperatura normală (porțiunea *cd*).

Dacă însă se supune răcirii topitura unui aliaj format din două metale (curba 2), temperatura lui de solidificare nu mai este constantă; pe măsura răcirii cristalizează unul din componentele aliajului. În momentul începerii solidificării unuia dintre metale, căldura de cristalizare eliberată micșorează viteza de răcire și de aceea curba prezintă un punct de „frîngere” (f'). Compoziția aliajului rămas lichid se schimbă și temperatura lui de solidificare scade.

Separarea cristalelor unuia dintre metale continuă pînă cînd, la un moment dat, se produce cristalizarea ambelor metale. În acest moment faza lichidă are o anumită compoziție, numită *compoziție eutectică*. În timpul cristalizării eutecticului, temperatura se menține constantă; curba prezintă un prag ($b'c'$). Cînd solidificarea eutecticului a încetat, curba de răcire capătă aspectul obișnuit al curbei de răcire a unui metal.

Structura aliajelor este diferită după natura metalelor componente și după modul de solidificare.

În cele ce urmează se vor studia cele mai caracteristice cazuri de formare a aliajelor.

1. *Aliaje rezultate din metale care după solidificare sînt nemiscibile între ele și formează un amestec mecanic din cele două metale.* Cînd un amestec lichid de două componente este răcit, atunci la o anumită temperatură începe separarea fazei solide. Prin urmare, la această temperatură (punctul de solidificare) coexistă două faze: lichidă și solidă. Sistemul avînd două componente trebuie, conform regulii fazelor: $L = C - F + 2$, să aibă în acest caz două grade de libertate. Dacă, însă, se consideră unul din gradele de libertate — presiunea — constantă, atunci sistemul devine monovariant (v. „Regula fazelor”). Aceasta înseamnă că sistemul poate fi definit complet, fie prin temperatură, fie prin compoziția fazei lichide. Cu alte cuvinte, orice amestec lichid are o anumită temperatură la care este în echilibru cu faza solidă.

Dacă se stabilesc punctele de solidificare ale unor serii de amestecuri lichide de compoziție variabilă a două componente [metalele A și B; fig. 177 (I)] și se înregistrează în funcție de compozițiile corespunzătoare [fig. 177 (II)], se obține o diagramă de echilibru formată din două curbe AC și BC . Punctele A și B reprezintă punctele de solidificare ale metalelor. Pe măsură ce crește proporția de metal B în metalul A, punctele de solidificare scad pînă la o anumită proporție de B în A. Situația este similară cînd se adaugă metal A în metalul B.

Cînd lichide bogate în metalul A sînt răcite, se separă metalul A, după cum la răcirea unor lichide bogate în metal B, se separă metalul B; prin urmare, curbele AC și BC [fig. 177 (II)] reprezintă condițiile de temperatură la care amestecurile lichide de diferite compoziții sînt în echilibru cu metalul A solid, respectiv cu metalul B solid. La punctul C , ambele metale A și B solide se găsesc în echilibru cu faza lichidă. Deoarece coexis-

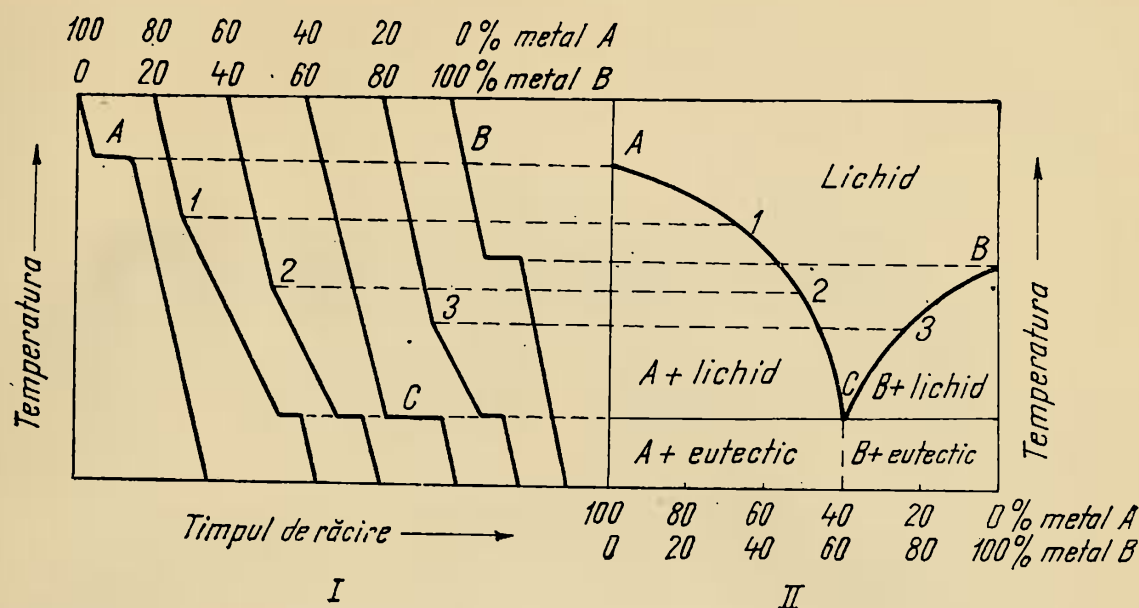


Fig. 177. Diagrama de echilibru a metalelor cu eutectic.

tă trei faze, sistemul devine invariant : există o singură temperatură la care faza lichidă este în echilibru cu ambele faze solide.

Punctul C, care este cea mai joasă temperatură la care orice amestec lichid de A și B se solidifică, se numește *punct eutectic*. Sub linia punctului eutectic nu poate exista fază lichidă ; în această regiune există numai două faze solide : metalul A pur și metalul B pur.

Ca exemplu se consideră cazul aliajelor plumb-antimoniu, metale care au punctele de topire respective : Pb = 327,4°C și Sb = 630,5°C. Aceste metale în stare topită sînt complet miscibile între ele, dar nu și în stare solidă.

Dacă în antimoniu topit se adaugă cantități crescînde de plumb, temperatura de solidificare a topiturii scade sub 630,5°C ; tot așa dacă în plumb topit se adaugă cantități crescînde de antimoniu, temperatura de solidificare a topiturii scade sub 327,4°C.

Dacă se răcește cu încetul un aliaj de Sb-Pb, care este bogat în antimoniu, din topitură cristalizează întîi excesul de antimoniu, astfel încît topitura se îmbogățește din ce în ce mai mult în plumb, ceea ce are drept urmare o scădere a temperaturii de solidificare.

În mod similar, dintr-un aliaj de Sb-Pb topit, bogat în plumb, prin răcire cristalizează întîi excesul de plumb din topitură, iar aceasta se îmbogățește din ce în ce mai mult în antimoniu, ceea ce are drept urmare scăderea continuă a temperaturii de solidificare a aliajului.

Aliajul eutectic sau, pe scurt, *eutecticul*, are compoziția 87 % Pb și 13 % Sb. El are punctul de solidificare (topire), adică *temperatura eutectică*, de 246°C (fig. 178).

Eutecticul aliajului Pb-Sb se solidifică în toată masa lui, fără să-și

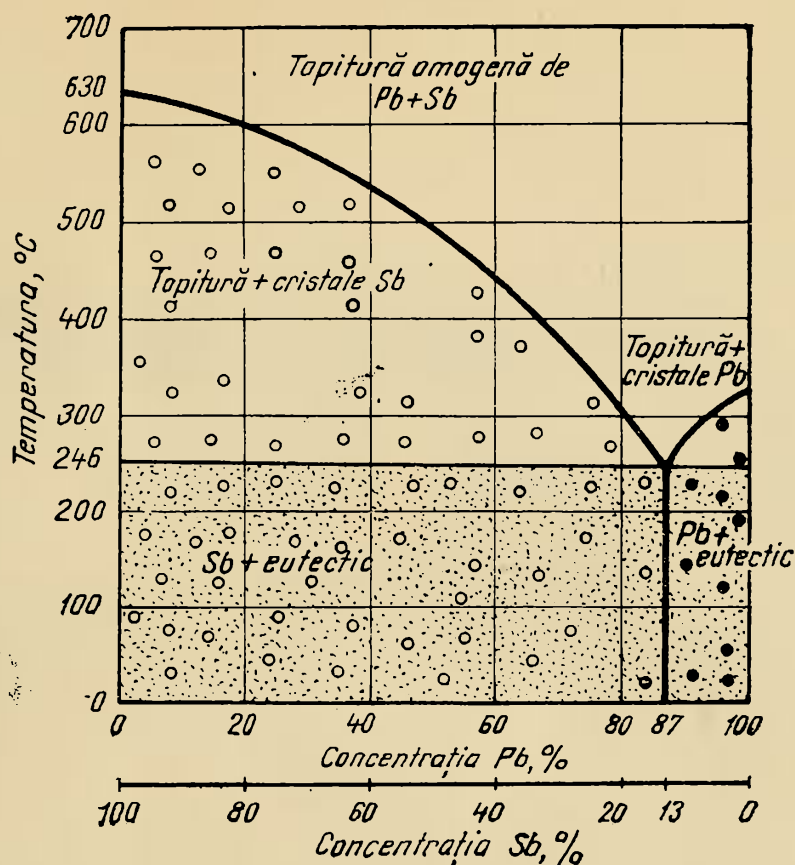


Fig. 178. Diagrama de echilibru a aliajului Sb—Pb.

schimbe compoziția, formînd un amestec de cristalite de antimoniu și de plumb. La alte proporții de Pb și Sb, în timpul răcirii se separă prin cristalizare metalul care este în exces față de amestecul eutectic, pînă cînd rămîne un amestec de cele două metale de proporția corespunzătoare eutecticului, care se solidifică simultan; aliajul va fi format din cristalite ale metalului în exces, înconjurate de cristalite de eutectic. Deci este neomogen.

Și alte metale pot forma aliaje eutectice, fiecare pereche de metale avînd un anumit eutectic. De exemplu, eutecticul Pb-Sn corespunde compoziției 38,1% Pb și 61,9% Sn și are temperatura eutectică 183,3°C; eutecticul Pb-Ag corespunde compoziției 97,5% Pb și 2,5% Ag, temperatura eutectică fiind 304°C; eutecticul Sn-Zn corespunde compoziției 89% Sn și 11% Zn, temperatura eutectică fiind 204°C.

2. Aliaje rezultate din metale care după solidificare sînt miscibile între ele în orice proporție și formează soluții solide. La asemenea aliaje, punctele de topire scad o dată cu creșterea conținutului de metal mai ușor fuzibil al aliajului; ele nu coincid decît rareori cu punctele de solidificare (fig. 179). Unind punctele temperaturilor de începere a solidificării (1, 3, 5, 7), cum și punctele de solidificare completă a aliajelor (2, 4, 6, 8) formate din două metale A și B, în proporții diferite (I), se obțin două curbe (II): curba

superioară L , care indică temperaturile la care încep să se separe cristale din topitură, numită *curba liquidus*, și curba inferioară S , care indică temperaturile la care s-a terminat cristalizarea aliajelor, numită *curba solidus*.

Prin răcire, indiferent de proporția în care se găsesc metalele între ele, topitura se întărește formînd cristale mixte alcătuite dintr-un amestec

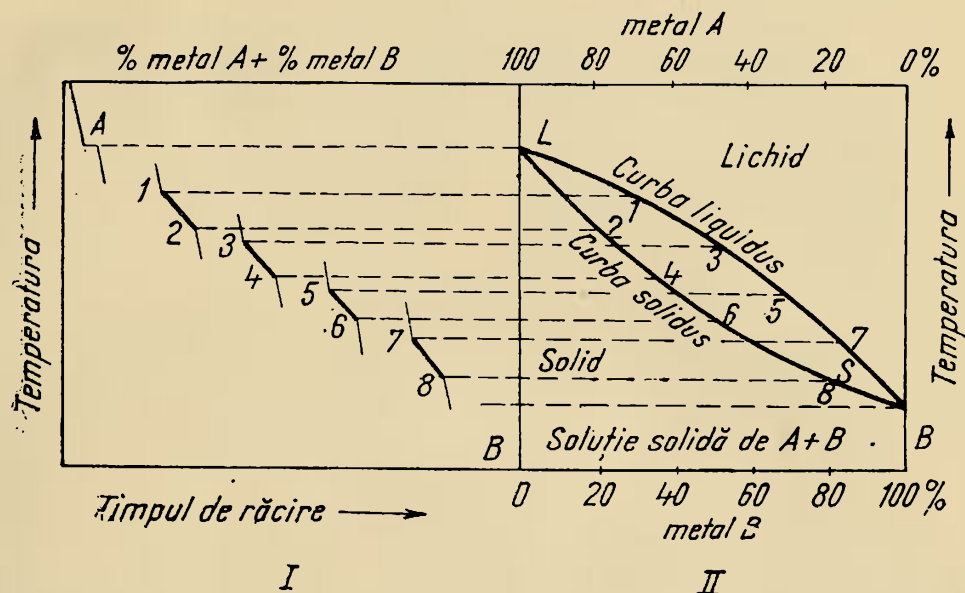


Fig. 179. Curbele de răcire și diagrama de echilibru la aliaje cu miscibilitate completă.

omogen al metalelor $A + B$ obținute prin topire; de aceea, asemenea aliaje sînt considerate ca soluții solide. La o temperatură oarecare, faza lichidă conține relativ o cantitate mai mare din componentul care micșorează punctul de solidificare decît faza solidă.

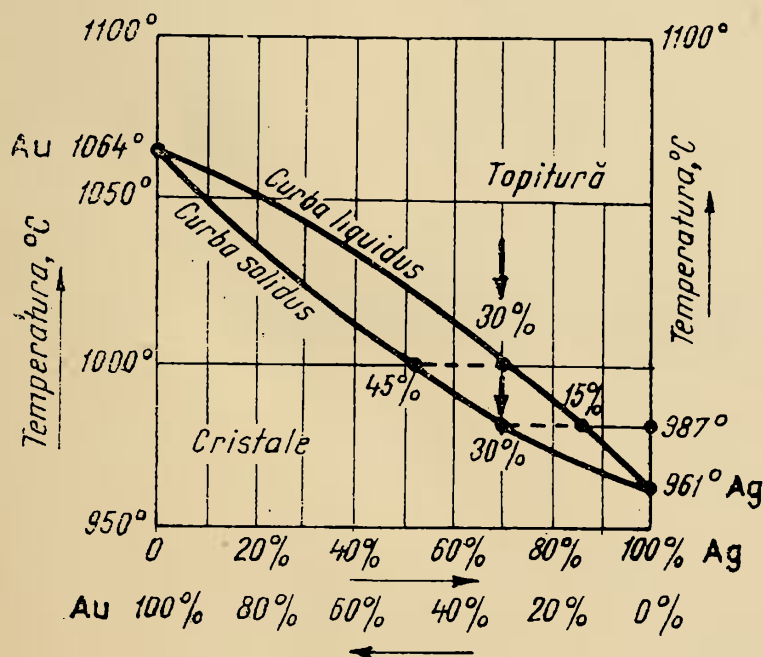


Fig. 180. Diagrama de echilibru a unui aliaj Au-Ag.

Ca exemplu se indică un aliaj aur-argint. Dacă un asemenea aliaj, cu o compoziție fixă de 30% Au, este supus răcirii la temperatura de 1 000°C, el începe să se solidifice și, la 987°C, devine solid (fig. 180). La începutul solidificării (la 1000°C) se separă însă un aliaj cu 45% Au (corespunzător intersecției curbei solidus cu orizontala temperaturii de 1 000°C). Ca urmare topitura sărăcește în aur, așa încît punctul ei de solidificare scade, pînă cînd în cele din urmă se solidifică un aliaj ce conține 15% aur. Aceasta corespunde intersecției or-

donatei de 30% Au cu curba solidus la 987°C și orizontala pînă la întretăierea cu curba liquidus (15% Au).

Aliaje de acest tip formează și Cu-Ni, Cu-Au, Fe-Ni, Fe-Co etc.

Cercetările cu raze X au arătat că soluțiile solide sînt de mai multe tipuri. Dacă metalele componente sînt izomorfe și au atomi cu dimensiuni

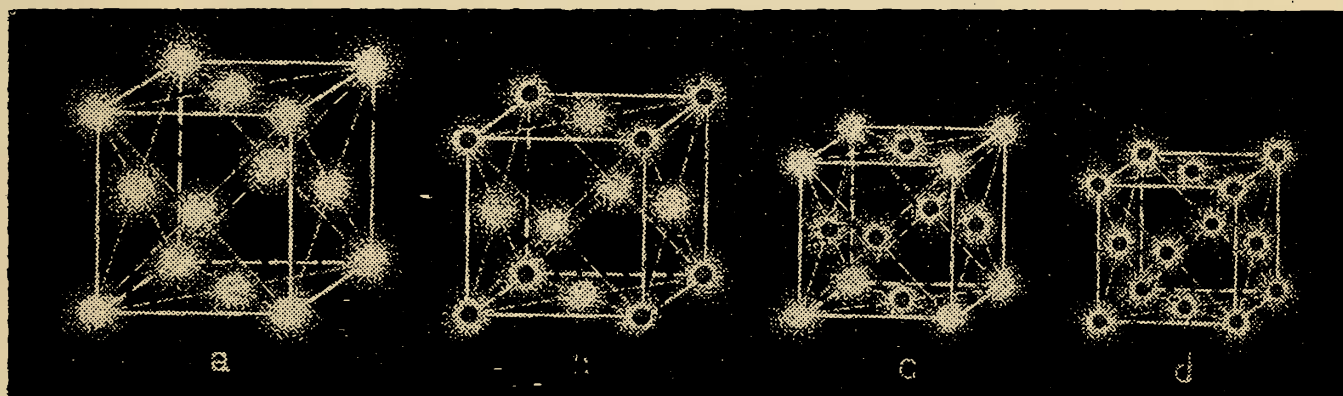


Fig. 181. Rețeaua cristalină a aliajelor Au-Cu :

a — aur pur (100% Au); b — aliaj 75% Au și 25% Cu; c — aliaj 25% Au și 75% Cu; d — cupru pur (100% Cu).

foarte asemănătoare, atunci atomii unui metal pot înlocui atomii celuilalt metal, în orice punct al rețelei cristaline. Asemenea aliaje sînt soluții solide de *substituție*, de exemplu aliajul Au-Cu (fig. 181). Cînd atomii unuia din metalele care se dizolvă au dimensiuni mai mici, ei pot pătrunde în spațiile rețelei cristaline, printre atomii celuilalt metal (fig. 182). Aliajele rezultate sînt soluții solide de *interstiție* (*pătrundere*), de exemplu aliajele Fe-C (fonta și oțelul). Aceste aliaje se caracterizează prin duritate mare.

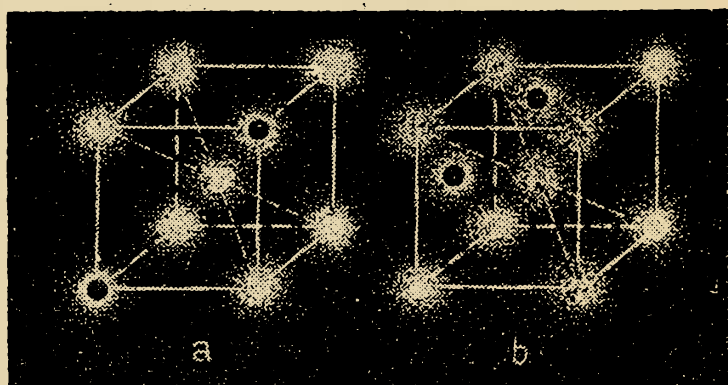


Fig. 182. Structura soluțiilor solide :

a — soluție solidă de substituție; b — soluție solidă de interstiție.

3. *Aliaje formate din metale care după solidificare sînt parțial miscibile.* Unele metale miscibile

în stare topită, la răcire sînt numai parțial solubile între ele. De exemplu, un metal A poate forma cu o anumită cantitate de metal B, o soluție solidă după cum și metalul B poate dizolva o anumită cantitate de metal A, formînd o altă soluție solidă. În acest caz pot fi prezente trei faze, — două solide și una lichidă (topitura). Întregul sistem este invariant; curbele de echilibru solid-lichid vor avea o discontinuitate. În fig. 183, AC și BC reprezintă curbele liquidus, iar AD și BE curbele solidus corespunzătoare. De-a lungul curbei AD solidele pot fi considerate ca soluții de B în exces de A (tip S_1); în mod similar de-a lungul lui BE soluțiile solide sînt de

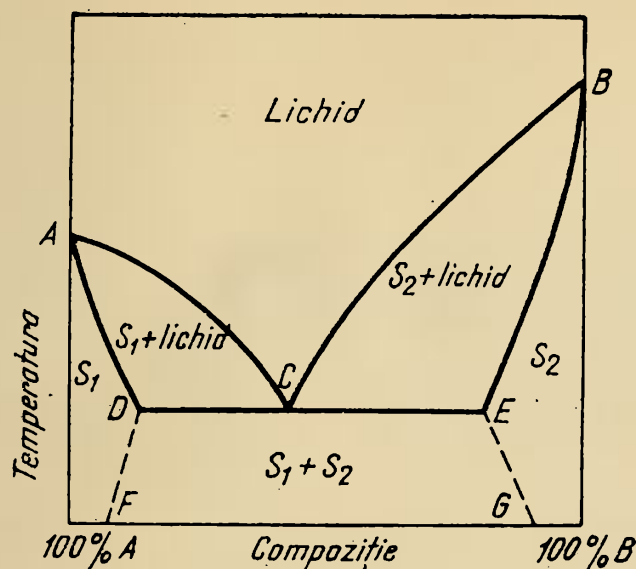


Fig. 183. Diagrama de echilibru a unui aliaj parțial solubil după solidificare.

A în exces de B (tip S₂). Cele două curbe liquidus se întâlnesc în punctul C, care este punctul eutectic al sistemului. Spre deosebire de eutecticul format de metale nemiscibile în stare solidă (fig. 177), eutecticul în cazul de față nu este format din componente pure, ci de cele două soluții solide reprezentate prin punctele D și E. Se poate vedea că eutecticul C este un punct invariant pentru întregul sistem: este cea mai joasă temperatură la care pot exista faze lichide.

Sistemele care dau curbe de acest tip sînt intermediare între sistemele formate din componente complet nemiscibile în stare solidă și cele care

formează serii continue de soluții solide. Astfel, dacă se consideră că cele două metale devin din ce în ce mai miscibile, punctele D și E se apropie, și în final coincid cu C. Pe de altă parte, dacă metalele A și B sînt considerate că devin din ce în ce mai puțin miscibile, punctele D și E se depărtează, și în final compozițiile lor coincid cu cele ale metalelor pure (fig. 177).

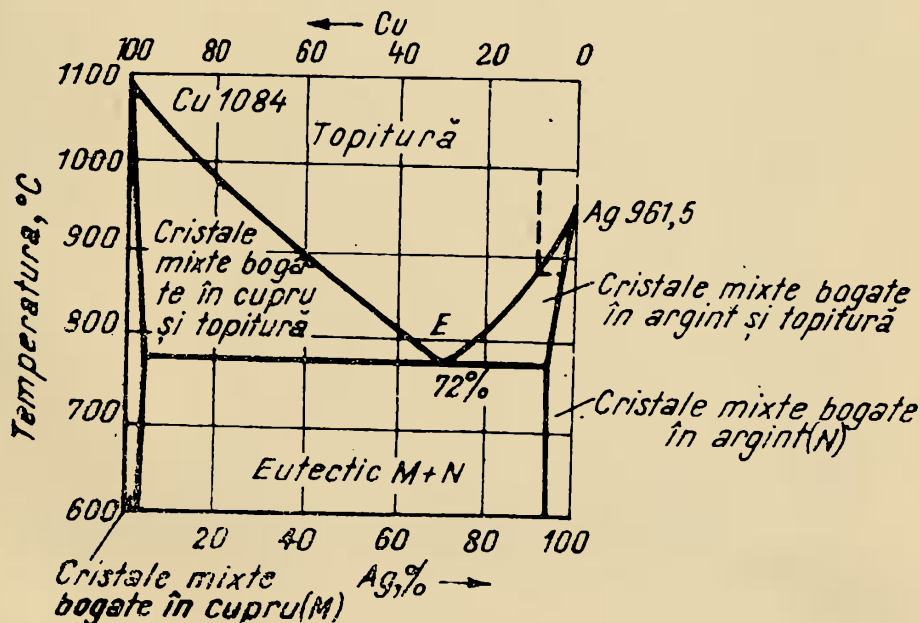


Fig. 184. Diagrama de echilibru a unui aliaj Cu-Ag.

Un exemplu de aliaj de metale care după solidificare sînt parțial miscibile între ele, este aliajul Cu-Ag. Dacă, de exemplu, aliajul conține 90% Ag, prin răcirea topiturii încep să se separe cristale mixte conținînd 97% Ag și 3% Cu. Pe măsura răcirii, curba punctelor de solidificare coboară, iar la eutectic, la 778°C, se separă cristale mixte formate din 72% Ag și 28% Cu (fig. 184).

Aliaje de acest tip mai sînt: Pb-Bi; Pb-Cu; Zn-Sn; Ag-Cu etc.

4. *Aliaje rezultate din metale care pot forma între ele combinații intermetalice.* Dacă două metale A și B pot forma între ele o combinație AB, atunci diagrama de echilibru are forma arătată în fig. 185.

Cele două ramuri AC și BE reprezintă compozițiile lichidului în echilibru cu solidul A, respectiv, B, la diferite temperaturi. Porțiunea centrală CDE, care arată un maxim, reprezintă sistemul lichid în echilibru cu compusul solid AB.

Dacă compusul solid este format din părți egale de A și B, atunci punctul D' este media între A și B în stare pură. Prin urmare, la punctul D, faza lichidă și faza solidă au aceeași compoziție; D este punctul de topire al combinației. În acest caz se spune că combinația AB are un *punct de topire congruent*, deoarece coexistă solidul și lichidul de aceeași compoziție. Punctul de topire al combinației intermetalice poate să fie mai mare, sau mai mic, sau între cele două puncte de topire al celor două metale A și B.

Din diagramă se observă că există două puncte eutectice: la punctul C se separă solidele A și AB, în timp ce la punctul E se separă solidele B și AB. Diagrama de acest tip poate fi considerată formată din două diagrame, cea din stânga reprezentând condițiile echilibrului de fază a sistemului A și AB, iar cea din dreapta reprezentând condițiile echilibrului de fază a sistemului B și AB.

Combinația metalică apare ca o fază independentă, ca și metalul pur. De exemplu, un aliaj Mg—Zn poate fi considerat format din două sisteme parțiale: un sistem $MgZn_2$ —Mg și un alt sistem $ZnMg$ — Zn_2 . Ca urmare apar două eutectice, care de fiecare dată conțin drept component combinația metalică, o dată cu zinc și altă dată cu magneziu (fig. 186).

Tot așa, în structura alamelor s-au observat cristale cu compoziția $CuZn_3$. Alte combinații intermetalice sînt Cu_3Sn , Ag_2Zn_5 .

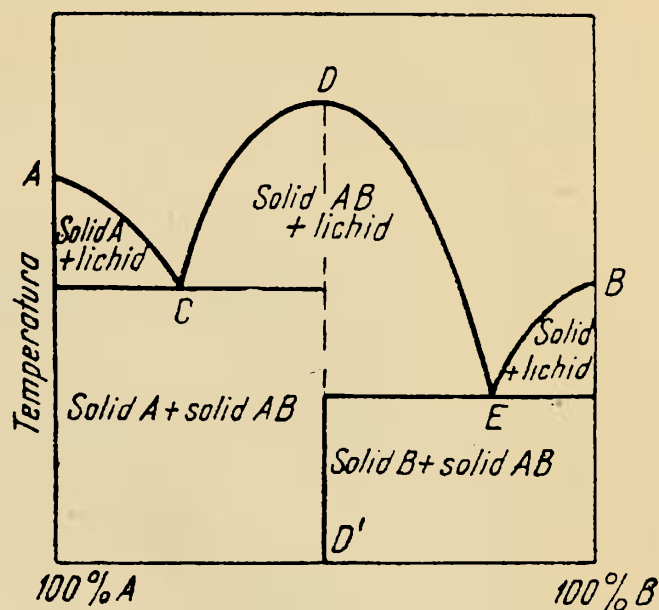


Fig. 185. Diagrama de echilibru a unei combinații intermetalice.

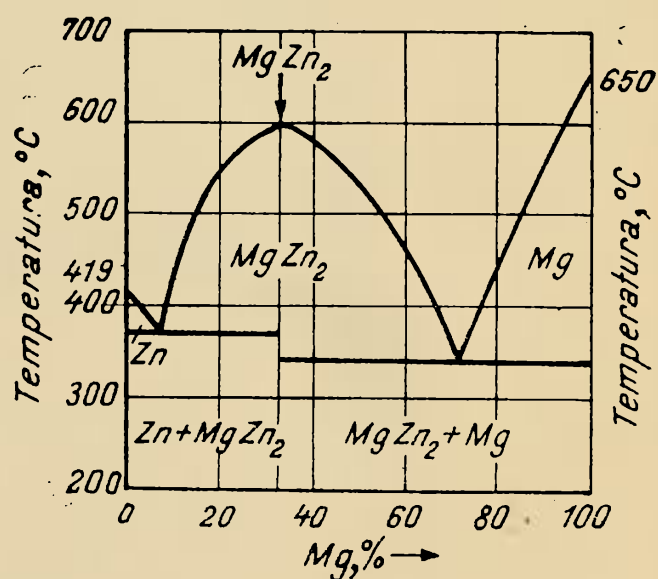


Fig. 186. Diagrama de echilibru a unui aliaj Mg—Zn.

De multe ori aceleași metale pot da între ele diferite combinații, de exemplu : AuZn , Au_3Zn_5 , AuZn_3 sau Na_2Pb , Na_2Pb_5 , Na_4Pb , Na_4Pb_9 etc. În aceste combinații intermetalice valențele nu corespund cu valențele elementelor, așa cum sînt manifestate în săruri. Combinațiile intermetalice cu wolfram, crom, titan, vanadiu, molibden sînt caracterizate printr-o deosebită duritate. De aceea, ele se găsesc în structura oțelurilor speciale sau aliajelor dure.

Uneori, combinația intermetalică este instabilă și se descompune la o temperatură inferioară punctului său de topire, astfel încît nu poate exista solidul în echilibru cu faza lichidă avînd aceeași compoziție. Aceasta înseamnă că nu au un punct de topire propriu-zis. Exemple de asemenea combinații sînt $\text{Au}-\text{Sb}_2$, $\text{Na}-\text{Bi}$.

În afară de cele patru tipuri de aliaje se mai întîlnesc și numeroase cazuri particulare. Aliajele pot fi formate și din trei sau mai multe componente.

Proprietățile aliajelor. În afară de densitate, care este de obicei intermediară față de densitățile componentelor, proprietățile fizice ale aliajelor nu sînt intermediare proprietăților fizice ale metalelor componente; chiar mici cantități de alte metale sau nemetale adăugate topiturii îi schimbă considerabil proprietățile.

Culoarea aliajului nu este o nuanță intermediară a culorii componentelor. De exemplu un aliaj $\text{Ag}-\text{Cu}$ capătă o nuanță roșiatică abia de la un conținut mai mare de 70% cupru.

Duritatea, în general, devine mai mare, motiv pentru care se și elaborează aliajele. Modul cum variază duritatea depinde de natura aliajului format. Dintre toate aliajele, compusul intermetalic prezintă duritatea cu mult mai mare decît duritatea fiecăruia dintre componente.

Rezistența mecanică este mai mare decît la metalele componente, pînă la o anumită compoziție, după care descrește. În cazul unor compuși intermetalici, rezistența aliajului scade sensibil.

Conductibilitatea electrică depinde de asemenea de structura aliajului; ea este mai mică decît conductibilitatea electrică a componentelor, mai ales în cazul soluțiilor solide.

Temperatura de topire a aliajelor care formează eutectice fiind mai joasă decît aceea a componentelor, influențează favorabil capacitatea de turnare, unul din criteriile de apreciere a aliajelor în tehnică.

COROZIUNEA

Metalele și aliajele din care sînt construite mașinile și uneltele, cu timpul sînt atacate și distruse, începînd de la suprafață către interior. Acest proces de distrugere a metalelor și aliajelor este datorit reacțiilor chimice dintre metal și mediul înconjurător; el se numește *coroziune*.

Coroziunea este un fenomen complex. După natura fenomenelor care provoacă atacul metalelor se deosebesc ca tipuri de coroziune:

— *coroziunea chimică* — produsă prin acțiunea gazelor uscate sau a neoelectrolitelor asupra metalelor; ea nu este însoțită de apariția unui curent electric;

— *coroziunea electrochimică* — produsă prin acțiunea curenților electrici locali rezultați între metal și electrolitul cu care este în contact.

Coroziunea chimică. La temperaturi mai înalte, gaze ca: oxigenul, bioxidul de sulf, hidrogenul sulfurat, clorul, acidul clorhidric gazos, bioxidul de carbon, provoacă coroziunea chimică a aparatelor și pieselor cu care vin în contact. (Dacă aceste gaze sînt în stare umedă, coroziunea produsă de ele este de natură electrochimică, deoarece în prezența umidității bioxidul de sulf trece în acid sulfuros, bioxidul de carbon în acid carbonic etc.) Coroziunea are loc numai în prezența unui oxidant (care de obicei este oxigenul din aer); cu cît temperatura este mai înaltă, cu atît coroziunea este mai intensă. Astfel, clorul acționează asupra metalelor la temperaturi peste 200°C, acidul clorhidric gazos la temperaturi peste 300°C, bioxidul de sulf sau bioxidul de azot la temperaturi peste 500°C etc.

Pelicle protectoare. Multe metale, sub acțiunea oxigenului din aer, chiar la temperatura obișnuită, se acoperă cu o peliculă foarte subțire formată din oxidul metalului respectiv. Grosimea peliculei depinde de natura metalului, de natura mediului, de temperatură etc. Cînd pelicula nu este poroasă, nu se dizolvă într-un mediu agresiv și are o bună aderență față de metalul de bază, atunci ea protejează restul metalului de înaintarea coroziunii. O astfel de peliculă formează aluminiul și magneziul. Spre deosebire de aluminiu, fierul prin oxidare formează o peliculă poroasă, cu slabă aderență și ușor atacabilă; ea nu are acțiune protectoare pentru restul metalului. Fierul devine însă mai stabil cînd este cufundat scurt timp în acid azotic concentrat. Această stabilitate a metalului, numită *pasivitate*, este datorită formării la suprafața lui a unei pelicule protectoare, rezultată în cele mai multe cazuri prin acțiunea mediilor oxidante asupra metalului. Îndepărtarea peliculei protectoare duce la depasivizarea metalului, adică la trecerea lui în stare activă.

Principiile fundamentale ale teoriei pasivității metalelor prin formarea unei pelicule de oxid au fost stabilite încă din anul 1836 de *N. Faraday*.

Coroziunea electrochimică. În cele mai multe cazuri, coroziunea este un proces electrochimic. Ori de cîte ori sînt prezente două metale diferite sau un metal conține impurități, sau există o diferență de concentrație etc., se creează diferențe de potențial și deci curenți electrici care provoacă coroziunea.

Înțelegerea fenomenului de coroziune electrochimică se face pe baza cunoașterii formării curenților electrici în elementele galvanice (v., „Noțiuni de electrochimie”). După cum s-a arătat, orice metal cu potențial de oxidare mai pozitiv decît cel al hidrogenului poate înlocui într-un electrolit acest element din soluție. Deși în cazul zincului, în soluție neutră $E_0 = +0,41$ V, degajarea de hidrogen începe însă de abia la $-1,11$ V din cauza supratensiunii zincului, care este de 0,7 V. Cînd concentrația în ioni de hidrogen crește, atunci potențialul de degajare a gazului devine

mai puțin negativ și deci tendința metalului de a trece în soluție crește. Astfel, într-o soluție de acid tare, 2n, potențialul reversibil de hidrogen este zero și deci degajarea de gaz la electrodul de zinc începe la $-0,7$ V. În acizi diluați, însă, zincul trece numai lent în soluție.

Cînd zincul este pus însă în legătură cu o piesă de cupru, ambele piese fiind introduse în acid diluat încît se formează o celulă galvanică în scurtcircuit, atunci viteza de trecere în soluție a zincului este mai mare dar hidrogenul se degajă pe cupru. Zincul, ca metal mai

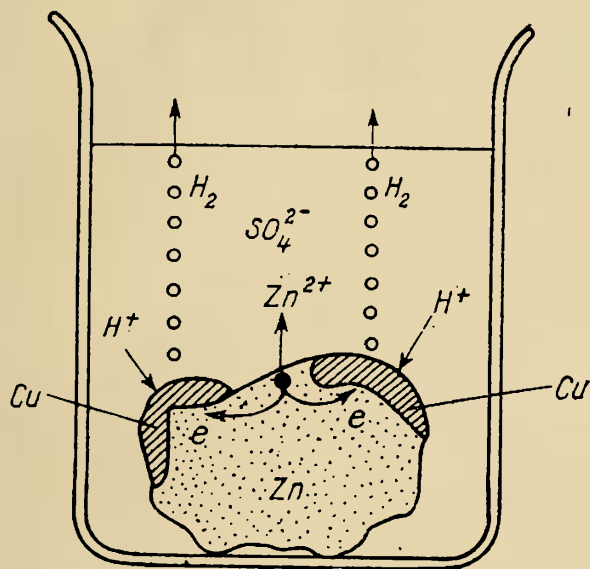


Fig. 187. Schema acțiunii reciproce între zinc și cupru în prezența acidului sulfuric.

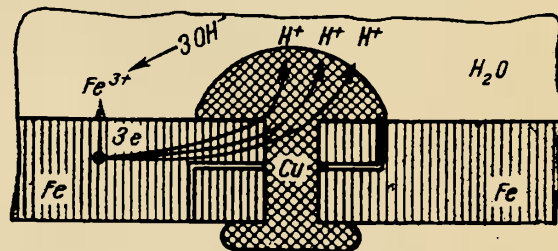


Fig. 188. Coroziunea fierului în contact cu cuprul.

activ, trece în soluție sub formă de ioni (anodul), iar ionii de hidrogen se descarcă pe cupru (catodul); deoarece supratensiunea cuprului este mică ($0,2$ V), dezvoltarea de hidrogen continuă, o dată cu trecerea zincului în soluție.

Un rezultat similar se realizează la adăugarea unor mici cantități de sulfat de cupru în soluția în care se găsește zinc în curs de dizolvare: cuprul se depune pe diferite părți ale zincului, stabilind mici elemente galvanice locale în scurtcircuit. Zincul devine anod și se dizolvă, pe cînd hidrogenul se degajă pe cuprul depus (fig. 187). În general, ori de cîte ori, un metal avînd potențialul de oxidare mai pozitiv decît al electrodului de hidrogen este pus în contact cu un alt metal, mai nobil, avînd o supratensiune mică de hidrogen, viteza de dizolvare a metalului inițial este mărită. (Acest mod de atac este uneori numit *coroziune de tipul dezvoltare de hidrogen*.)

Apa, cînd conține bioxid de carbon sau bioxid de sulf, proveniți din aer, devine acidă și poate deveni un mediu prielnic coroziunii. De aceea, construcțiile metalice din centrele industriale a căror atmosferă este bogată în bioxid de carbon și bioxid de sulf, sînt distruse mai repede, mai ales dacă sînt în contact metale diferite, ca în cazul niturilor, legăturilor etc. (fig. 188).

Uneori, coroziunea se produce chiar cînd obiectul metalic este acoperit cu un strat protector, de alt metal, care strat însă este depus defec-

tuos. Astfel, dacă acest strat are pori, agenții exteriori pot ajunge pînă la metalul de bază (în acest caz există condițiile unui element local: două metale cu grad diferit de activitate, în contact cu un electrolit).

Straturile protectoare metalice pot fi formate din metale mai active sau mai puțin active decît metalul protejat. În primul caz, de exemplu, cînd o tablă de fier este acoperită în mod defectuos cu un strat de zinc, în locurile unde agentul corosiv ajunge pînă la fier se produc curenți locali. Zincul, fiind mai activ decît fierul, este distrus și astfel, în jurul locurilor unde s-au format elementele locale, fierul nu mai este protejat de zinc (fig. 189). Cînd însă fierul este acoperit defectuos cu un strat de staniu,

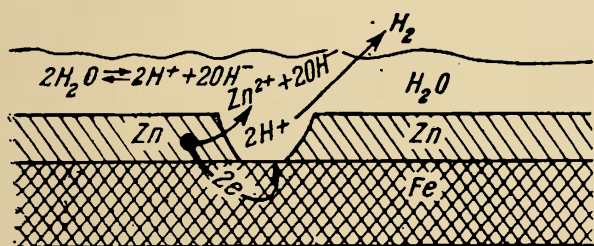


Fig. 189. Coroziunea în cazul protecției defectuoase a fierului cu zinc.

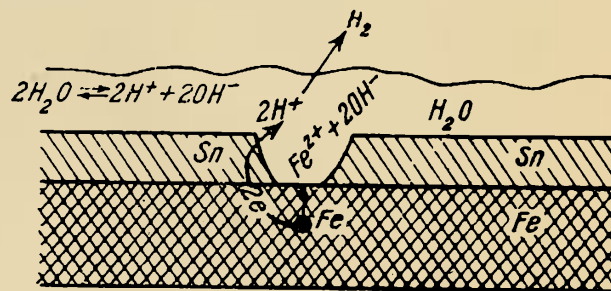


Fig. 190. Coroziunea în cazul protecției defectuoase a fierului cu staniu.

în direcția porilor sau crăpăturilor se formează de asemenea curenți locali; fierul fiind mai activ decît staniul, este distrus. Prin urmare, în acest caz, stratul protector se menține, însă metalul ce trebuie protejat este distrus; această coroziune a fierului este mai intensă decît atunci cînd fierul nu este acoperit cu staniu (fig. 190).

Din cauza existenței condițiilor formării elementelor locale, un metal care conține impurități se corodează mult mai ușor decît un metal în stare pură. Astfel, oțelul fiind format din fier care conține ca impuritate cementita, Fe_3C , formează un număr mare de elemente locale în care granulele de fier reprezintă electrozii negativi, iar cementita electrozii pozitivi. În contact cu aerul umed se produc curenți electrici locali care cauzează coroziunea oțelului, adică ruginirea.

Pe baza unor determinări a fost emisă și o altă teorie asupra coroziunii fierului. După această teorie, factorul principal care provoacă coroziunea fierului este ionul de hidrogen provenit din vaporii de apă existenți în atmosferă; pătrunzînd în suprafața metalului, el mărește numărul centrelor în care oxigenul se combină cu fierul, provocînd o coroziune mult mai accentuată a metalului. Această ipoteză reduce la minimum rolul reacțiilor electrochimice în procesul de coroziune.

Aliaje și metale rezistente la acțiunea coroziunii. Pentru a împiedica coroziunea construcțiilor și instalațiilor metalice, care poate duce la distrugerea lor, se folosesc materiale de construcții rezistente din punct de vedere chimic, cum sînt oțelurile speciale, metalele neferoase mai puțin active și diferite aliaje. Astfel, introducerea unor metale ca crom, mangan, nichel etc. în compoziția oțelului, îi imprimă calități antioxidante. Oțelurile și fontele

inoxidabile sînt larg folosite în industria electrochimică, precum și acolo unde se cere o mare rezistență chimică a materialelor de construcție.

Nichelul, în aliaj cu cromul, îi mărește rezistența chimică. De aceea, majoritatea oțelurilor crom-nichel sînt inoxidabile și antiacide. Aliajele nichelului cu cuprul sau cu molibdenul au o rezistență chimică foarte mare în majoritatea mediilor agresive.

Plumbul este de asemenea foarte mult folosit la construirea aparatelor și instalațiilor chimice, datorită rezistenței sale chimice.

Aluminiul are o rezistență chimică ridicată într-o serie de medii agresive; cu cît este mai pur, cu atît este mai puțin supus coroziunii. De aceea, pentru confecționarea aparaturii chimice se întrebuintează aluminiu foarte pur. Aliajele de aluminiu nu sînt însă rezistente din punct de vedere chimic.

O deosebită rezistență față de coroziune prezintă metalele prețioase: argintul, aurul și, îndeosebi, platina.

În ultimii ani a început să se folosească pentru construcția aparaturii chimice, pentru medii de mare agresivitate, tantalul, asupra căruia acționează doar combinațiile acidului fluorhidric și oleumul.

Protecția împotriva coroziunii. Deși există metale și aliaje care prezintă o bună rezistență la coroziune, cum sînt oțelurile speciale și metalele mai puțin active, acestea sînt de obicei scumpe și greu accesibile. De aceea s-au stabilit diferite metode pentru a proteja contra coroziunii materiale uzuale, ușor accesibile.

Cauzele coroziunii fiind variate, și metodele de protecție sînt variate; ele se pot însă clasifica în cîteva categorii mari: straturi protectoare, inhibitori și pasivizatori, condiționarea mediului corosiv, protecția catodică etc.

Straturile protectoare. Acestea sînt cele mai vechi și mai aplicate metode de protecție. În diferite construcții, mai ales în industria chimică, metalele cu bună rezistență mecanică se acoperă la suprafață cu un strat protector uniform, aderent, lipsit de pori, care să aibă o rezistență chimică bună. După natura lor, straturile protectoare pot fi: metalice, anorganice și organice.

a) *Straturile metalice* pot fi obținute prin diferite procedee: galvanizarea, metalizarea, difuziunea, cufundarea în metal topit, placarea etc.

Galvanizarea constă în depunerea unui strat prin electroliză. Stratul metalic depus prin această metodă este foarte pur și are grosime uniformă. În general, pentru acoperirea fierului se folosește zincul, cromul și plumbul, mai rar nichelul, staniul etc.

Metalizarea constă în aplicarea metalului protector, în stare topită și pulverizată pe suprafața care trebuie protejată. Metalizarea se face cu flacără oxiacetilenică în care se topește o sîrmă din metalul ce trebuie depus, pulverizarea fiind făcută cu aer comprimat. Metalizarea se folosește la acoperirea rezervoarelor sau a mașinilor mari, sau la refacerea suprafețelor uzate ale pieselor. În industria chimică se metalizează fierul cu plumb, cu aluminiu sau cu oțel inoxidabil.

Difuziunea constă în tratarea suprafeței unui metal cu un metal de protecție; la temperatura înaltă la care are loc operația, la suprafața metalului se formează un strat protector alcătuit dintr-o soluție solidă a celor două metale. Astfel, prin difuziunea aluminiului, fierul, fonta și oțelul se acoperă cu un strat superficial format dintr-o soluție solidă ce conține 20—30% Al, care prezintă o rezistență bună față de coroziune. Procedul de acoperire a fierului cu aluminiu, prin difuziune, se numește *alitare*, cu crom se numește *termocromare*, cu siliciu se numește *siliciere* etc.

Cufundarea în metal topit se face de obicei pentru acoperirea fierului cu un metal care are un punct de topire mai mic, de exemplu plumbul, staniul, zincul. *Plumbarea* la cald se folosește în industria chimică la protejarea agitatoarelor, robinetelor, pompelor antiacide etc.; *cositorirea* este folosită mai ales în industria alimentară pentru acoperirea cutiilor de conserve sau vaselor de cupru; *zincarea* este aplicată pentru protejarea tablei de acoperiș.

Placarea constă în presarea sau laminarea, la cald, a două metale diferite. Metalul care trebuie placat se toarnă într-o formă căptușită cu metalul protector, după care se laminează. Așa se obțin plăci, bare sau șirme bimetalice. Aderența stratului protector la metalul de bază se face atât datorită forțelor mecanice, cât și datorită difuziunii. Pentru aparatură în industria chimică se plachează uneori oțel cu nichel sau cu un oțel de crom-nichel; aliajele de aluminiu se plachează cu aluminiu pur, zincul cu aluminiu etc.

b) *Straturile anorganice* sînt și ele de diferite tipuri. Astfel, suprafața obiectului metalic se poate supune unor tratamente chimice pentru obținerea unei pelicule ce prezintă o bună rezistență la coroziune. Aceasta se realizează prin diferite metode: oxidare, fosfatare etc.

Oxidarea constă în formarea pe suprafața metalică a unei pelicule din oxidul metalului, sub acțiunea aerului (de exemplu în cazul aluminiului). Adeseori stratul natural de oxid crește cînd metalul este supus unor tratamente speciale cu oxidanți puternici sau pe cale electrochimică.

Fosfatarea constă în formarea pe suprafața obiectelor metalice a unei pelicule protectoare formate din fosfatul metalului respectiv. Aceasta se realizează prin introducerea metalului în soluții acide de fosfați de fier, de zinc sau de mangan.

Emailarea metalelor constă în depunerea pe suprafața lor a unor straturi vitrificate, opace. Emailul trebuie să aibă un coeficient de dilatare apropiat de cel al metalului pe care se depune; altfel crapă. Emailul apără bine metalul, însă schimbări bruște de temperatură sau lovituri pot produce fisurarea stratului de email. În industria chimică se folosește un email special cu proprietăți antiacide. În mod obișnuit, emailul ordinar este folosit la protejarea obiectelor de metal pentru uz casnic: ligheane, oale, găleți etc.

c) *Straturile organice* formează un izolant între metal și mediul corosiv. Ele trebuie să fie adezive, continue și impermeabile.

Peliculele formate de lacuri și vopsele sînt dintre cele mai vechi și cunoscute straturi organice. Construcțiile de oțel, cum și podurile, hangarele, etc. sînt vopsite, pentru a fi apărute de agenții atmosferici, cu diferite vopsele de ulei de în fierț; conductele de fontă sau de oțel îngropate în pămînt sînt acoperite în prealabil cu straturi de bitum.

Cauciucul natural sau sintetic, cum și unele materiale plastice, formează straturi cu bune proprietăți protectoare. Rezervoarele pentru acidul clorhidric se construiesc din tablă de oțel căptușită cu cauciuc.

În ultimul timp, în industria chimică se folosește tot mai mult protecția aparaturii cu *lacuri* sau *foi de rășini sintetice* (fenolice, polivinilice, polietilenice etc.), care au proprietăți de rezistență chimică.

Inhibitori și pasivizatori. Inhibitorii sînt substanțe care, adăugate mediului corosiv, micșorează sau chiar anulează viteza de coroziune. Nu există reguli generale asupra naturii inhibitorului; fiecare caz trebuie studiat în parte. De exemplu, hidroxizii, cromatii, carbonatii, micșorează viteza de coroziune a fierului și altor metale; săruri de magneziu, de zinc sau de nichel au o acțiune similară asupra oțelului. Pasivizatorii acționează, asupra metalului modificîndu-i potențialul față de soluția în care este introdus. De exemplu, cromatul adăugat într-un electrolit, pasivizează fierul.

Condiționarea mediului corosiv. Uneori coroziunea metalelor poate fi atenuată dacă se îndepărtează componentele corosive din mediul cu care vine în contact metalul. Astfel, apele pentru cazanele de abur, în vederea îndepărtării bioxidului de carbon și a oxigenului dizolvate în ele, sînt supuse unor tratamente speciale.

Protecția catodică. O nouă metodă de protecție contra coroziunii o reprezintă îndrumarea fluxului de electroni în direcție opusă aceleia în care are loc coroziunea metalului, prin crearea în mod artificial a unui cuplu galvanic special. De exemplu, prin introducerea în cazanul de abur a unei table de zinc, ca urmare a cuplului galvanic rezultat, acțiunea corosivă a mediului este îndreptată asupra zincului (noul catod) și astfel pereții cazanului de oțel sînt protejați. Datorită acestei protecții catodice pot fi apărute contra coroziunii conducte de oțel îngropate, rezervoare, instalații pentru apă etc.

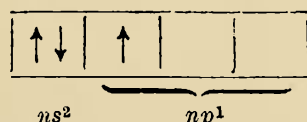
Prin aplicarea metodelor moderne de protecție împotriva coroziunii se economisesc anual mii de tone de materiale metalice, care altfel ar fi distruse. De aceea, dezvoltarea tehnicii moderne pune în fața tehnicienilor și a oamenilor de știință nu numai sarcina de îmbunătățire a calităților materialelor existente, ci și aceea de descoperire a celor mai eficace mijloace de protecție a acestora.

GRUPA A III-A PRINCIPALĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

Grupa a III-a principală a sistemului periodic cuprinde elementele *bor*, B, și *aluminiiu*, Al, foarte răspândite în natură, și trei elemente rare : *galiul*, Ga, *indiul*, In, și *taliul*, Tl.

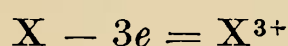
Atomii acestor elemente au în stratul electronic exterior trei electroni de valență :



De aceea, numărul lor de oxidare maxim este trei ; aceasta se manifestă mai ales în combinațiile halogenate și în cele oxigenate. Borul și alumiul formează numai un număr redus de combinații în care manifestă numere inferioare de oxidare, pe când galiul, indiul și taliul pot fi trecuți ușor în stări de oxidare inferioare ; taliul, în combinațiile sale, are mai mult gradul de oxidare +1 decât +3.

Aceasta se datorește faptului că borul și alumiul folosesc simultan cei trei electroni (s^2p^1) la formarea legăturilor ; când atomul se găsește în stare excitată, un electron din nivelul s trece pe nivelul p , așa încât rezultă trei orbitali hibridi s^1p^2 . Elementele galiu, indiu și taliiu prezintă două numere de oxidare : când participă numai electronul p și când intervin și cei doi electroni s (hibridizarea se face însă mai greu decât în cazul borului și alumiului).

Borul nu formează ioni, iar alumiul numai în puține cazuri. Celelalte elemente din grupă pot ioniza formînd cationi trivalenți, X^{3+} :



Galiul și indiul pot forma și cationi monovalenți, X^+ ; combinațiile corespunzătoare sînt însă nestabile.

Borul formează numai covalențe; de asemenea, și celelalte elemente ale grupei formează covalențe.

În afară de covalența obișnuită, trei, a grupei, manifestată de atomul în stare excitată, adică avînd hibridizarea s^1p^2 , elementele grupei pot forma și legături coordinative, în care atomii lor au rol de acceptori. Valența lor de coordinație obișnuită este patru; aluminiul poate manifesta și numărul de coordinație șase.

Proprietățile fizice ale elementelor grupei sînt indicate în tabela 38. Se observă că galiul, indiul și taliul se deosebesc mult de aluminiu și, mai ales, de bor, în ceea ce privește punctele de topire și densitatea.

Tabela 38

Caracteristicile elementelor din grupa a III-a principală a sistemului periodic

Numele și simbolul elementului	Bor B	Aluminiu Al	Galiu Ga	Indiu In	Taliu Tl
Numărul atomic	5	13	31	49	81
Configurația electronică exterioară	$2s^2 2p^1$	$3s^2 3p^1$	$4s^2 4p^1$	$5s^2 5p^1$	$6s^2 6p^1$
Masa atomică	10,81	26,98	69,72	114,82	204,37
Densitatea, g/cm ³ (s)	2,34	2,70	5,91	7,31	11,85
Punctul de topire, °C	2 300	660	29,79	156,4	302,5
Punctul de fierbere, °C	2 550	2 270	2 070 ?	2 300 ?	1 450 ?
Potențialul de ionizare, eV	8,29	5,98	6,00	5,78	6,10
Electronegativitatea (Pauling)	2,0	1,5	1,6	1,7	1,8
Raza de covalență, Å	0,82	1,18	1,26	1,44	1,48
Raza ionică în cristal ¹) (pt. X ³⁺), Å	(0,20)	0,57	0,65	0,95	0,95

¹) Razele teoretice sînt notate în paranteze.

Punctul de topire foarte ridicat la bor indică o legătură puternică între atomii lui în stare solidă. Rețelele metalice ale celorlalte elemente se pot rupe cu mai multă ușurință și punctele lor de topire sînt deci mai scăzute. Punctele de fierbere ale elementelor grupei sînt ridicate și, în general, descresc cu creșterea masei atomice. Cu excepția borului, celelalte elemente se remarcă prin domeniul larg între punctul de topire și punctul de fierbere, proprietate deosebit de pronunțată la galiu.

Din elementele grupei a III-a principale, numai borul are caracter nemetalic, dar destul de atenuat; toate celelalte elemente au caracter metalic. Accentuarea caracterului electropozitiv al elementelor din grupă nu se face însă în mod atît de regulat ca la elementele grupelor I și a II-a principale, și anume de la bor la aluminiu caracterul electropozitiv crește, iar de la aluminiu la galiu și apoi la indiu și taliu, el scade.

Cauza este că, în timp ce de la beriliu la bor și de la magneziu la aluminiu sarcina nucleară crește cu o unitate, de la calciu la galiu ea crește cu 11 unități (deoarece se intercalează *elementele de tranziție*, la care se completează orbitalii *d*). Aceasta duce la o legare mai puternică a electronilor de valență, deci la o slăbire a caracterului electropozitiv. Situația este similară pentru indiu și taliu.

Cu oxigenul, elementele grupei a III-a principale formează oxizi de tipul X_2O_3 . Comportarea acestor oxizi variază de la bor la taliu. Astfel, oxidul de bor este o anhidridă acidă. Oxidul de aluminu se comportă ca anhidridă acidă numai față de baze tari; de obicei se manifestă ca oxid bazic. Oxizii de galiu și de indiu sînt amfoteri cu caracter bazic predominant. Oxidul de taliu (III) este greu solubil, așa încît caracterul amfoter este mai slab; în schimb oxidul de taliu(I) are caracter puternic bazic.

Cu hidrogenul, elementele grupei a III-a principale formează hidruri. Acestea apar în stare liberă numai sub formă asociată [de exemplu $(BH_3)_2$, $(AlH_3)_2$]. Legătura între molecule se face prin punți de hidrogen.

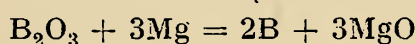
Cu excepția borului, elementele grupei a III-a principale pot forma săruri în care au rol de component electropozitiv. De asemenea formează săruri duble. Astfel, aluminiul, galiul și indiul formează sulfați dubli (alauni) de tipul $M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; taliul formează sulfați dubli de tipul $M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Dintre elementele grupei a III-a principale a sistemului periodic mai importante sînt borul și aluminiul.

BORUL, B

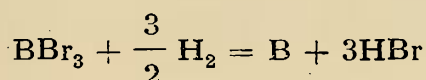
Răspîndire în natură. Borul se găsește în natură numai sub formă de combinații cu oxigenul: acid boric, borați, cum și în unii silicați. Combinații ale borului se găsesc în cantități foarte mici în fructe și în multe plante agricole (bumbac, sfeclă de zahăr, tutun etc.). El poate fi considerat ca un hormon anorganic al plantelor (în lipsa lui multe plante se ofilesc).

Preparare. Borul se obține prin reducerea anhidridei borice cu magneziu sau sodiu (nu însă cu cărbune, deoarece în acest caz s-ar obține o carbură):



Borul obținut astfel, denumit și *bor amorf*, se prezintă sub formă de pulbere brună impură.

Borul perfect pur se obține prin trecerea unui amestec de vapori de tribromură de bor, BBr_3 , și hidrogen, peste un filament de tantal (sau wolfram):



La presiuni scăzute de BBr_3 și temperaturi de $1\,300 - 1\,500^\circ C$ ale filamentului, borul condensează pe filament sub formă de cristale macroscopice.

Proprietăți. Borul se aseamănă, prin proprietățile lui fizice, cu primele elemente ale grupei a IV-a principale: carbonul și siliciul.

Se cunosc mai multe forme polimorfe ale borului. În stare pură se prezintă sub formă de cristale negre, foarte dure (are duritatea 9), astfel

încît zgîrie toate corpurile, afară de diamant. Are un punct de topire foarte înalt.

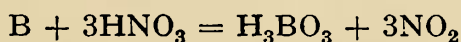
Ca și în cazul carbonului, conductibilitatea electrică a borului, care este foarte mică la temperatură ordinară, crește o dată cu temperatura (cam de 100 ori la o creștere a temperaturii de la 20 la 600°C.) Datorită acestui fapt, borul este folosit la aparate foarte sensibile pentru măsurarea temperaturilor, prin metode electrice.

Borul în stare fin divizată este foarte reactiv, deosebindu-se de inerția chimică pe care o manifestă în stare cristalină compactă. Încălzit la aer la 700°C, borul arde cu flacără roșiatică. Ars în oxigen sau în substanțe care degajă oxigen se volatilizează în parte și colorează flacăra în verde :

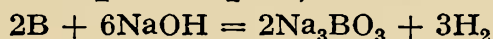


Borul reacționează la cald cu clorul (la 400°C), dînd tricolorura de bor, BCl_3 , sau cu bromul (la 700°C), dînd tribromura de bor, BBr_3 etc.; la temperaturi peste 900°C se combină cu azotul formînd nitrura de bor, BN ; cu carbonul formează carbura de bor, iar cu unele metale formează boruri.

Borul este indiferent față de acizi în condiții obișnuite; acidul azotic concentrat și apa regală la cald îl oxidează lent la acid boric :



Cu alcalii reacționează prin topire, dînd borați :



Din cauza afinității lui pentru oxigen și pentru alte elemente electro-negative, borul poate reduce metalele din oxizi, sulfuri și cloruri.

Întrebuințări. Consumul de bor era pînă acum cîtva timp relativ mic; astăzi borul se folosește la fabricarea oțelurilor speciale (de obicei sub forma unui aliaj de fier cu 10 — 20 % B, numit *ferobor*), apoi la fabricarea diferitelor aliaje cu Cu, Cr, Si, W etc., întrebuințate în tehnică pentru calitățile lor remarcabile de rezistență mecanică și chimică. Borul se mai folosește încă și la întărirea grăsimilor, avînd rol de catalizator la hidrogenare.

COMBINAȚIILE BORULUI

În combinațiile sale, borul este în general trivalent. Halogenurile au însă și caracter ionic; ele manifestă tendința să hidrolizeze. Aceasta se explică prin sarcina mare a nucleului de bor raportată la un volum atomic mic. Sarcina relativ mare a nucleului de bor explică și afinitatea acestui element pentru oxigen.

Din cauza proprietății lui de a forma covalențe, borul poate lega concomitent elemente electropozitive și electronegative, de exemplu hidrogen și oxigen. Tot din aceeași cauză poate forma lanțuri în care atomii de bor sînt uniți între ei (ca și atomii de carbon).

Compușii borului manifestă tendința de a forma combinații complexe, ca de exemplu acidul fluoroboric, $H[BF_4]$, și sărurile sale, fluoroborații.

Cele mai importante combinații ale borului sînt hidrurile, halogenurile, dar mai ales anhidrida borică și acidul boric.

COMBINAȚIILE BORULUI CU HIDROGENUL

Borarii. Chimia combinațiilor borului cu hidrogenul, adică a *boranilor*, este relativ recentă.

Borarii se pot clasifica în două grupe, cu formulele generale B_nH_{n+4} și B_nH_{n+6} . Toți borarii din prima grupă sînt relativ stabili din punct de vedere termic, pe cînd cei din grupa a doua sînt nestabili.

Nici un boran izolat nu corespunde formulei simple saturate, BH_3 ; cel mai simplu boran este diboranul, B_2H_6 , care în multe proprietăți

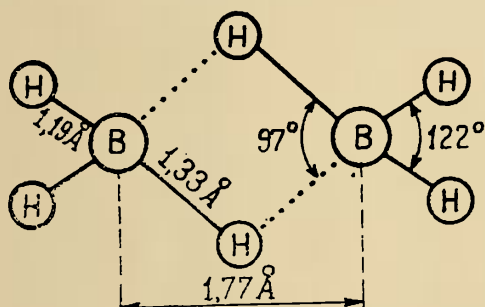


Fig. 191. Structura diboranului.

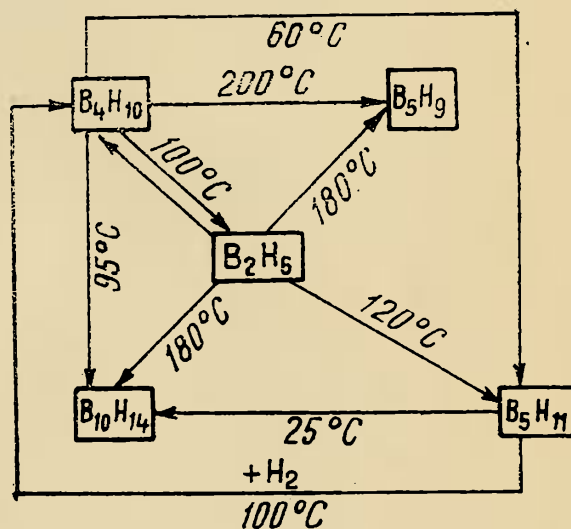


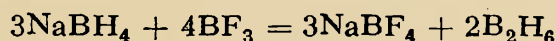
Fig. 192. Conversia reciprocă a boranilor.

fizice se aseamănă cu etanul, C_2H_6 . Se deosebește însă de acesta prin configurația electronică.

Măsurători în infraroșu și de difracție electronică au sugerat pentru diboran o structură în care cei doi atomi de bor cu cei patru atomi de hidrogen terminali se găsesc în același plan, iar cei doi atomi de hidrogen care leagă atomii de bor ca punți se găsesc dispuși simetric deasupra și dedesubtul acestui plan (fig. 191).

Dacă se încălzește magneziu metalic cu un exces de trioxid de bor, se obține borura de magneziu, prin a cărei tratare cu un acid (fosforic sau clorhidric) rezultă un gaz format din hidrogen ce conține diferiți *borani*, mai ales tetraboran, B_4H_{10} . Separarea acestora se face prin răcire cu aer lichid, urmată de distilare fracționată. Această metodă este, însă, astăzi folosită numai pentru obținerea hexaboranului, B_6H_{10} .

Diboranul, B_2H_6 , se obține cu randamente cantitative prin reacția între o hidrură metalică și trifluorura de bor, BF_3 , ca de exemplu din tetrahidroborat de sodiu :



sau se mai poate prepara prin reacția între triclorura de bor, BCl_3 , și hidrogen, peste un catalizator de $Cu-Al$, la $450^\circ C$.

Boranii superiori se obțin prin reacții de „cracare“, încălzind diboranul cu hidrogen în condiții anumite (fig. 192).

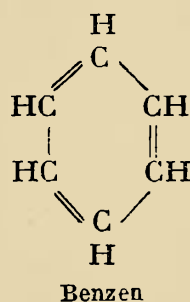
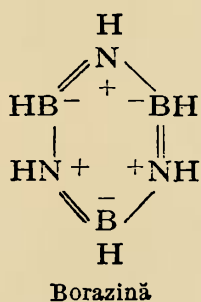
Toți boranii sînt substanțe volatile, cu miros respingător, caracteristic; cei mai mulți se aprind în contact cu aerul. Boranii sînt hidrolizați de apă, dar mai ales de hidroxizi alcalini, cînd rezultă un borat și hidrogen.

Boranii sînt folosiți în ultimul timp pentru prepararea combustibililor pentru rachete de mare distanță.

Derivații boranilor. De la borani derivă un număr din ce în ce mai mare de compuși. Dacă se ține seamă și de derivații organici ai borului, chimia boranilor tinde să devină tot așa de complexă și variată ca și chimia compușilor carbonului.

Hidroborații sînt combinații ale boranilor cu metalele; ei sînt de tipul $M^I[BH_4]_n$, unde metalul poate fi un metal alcalin, sau Be, Mg, Al, Ti, Th etc. Dintre hidroborații alcalini, care sînt substanțe nevolatile și stabile, cel mai obișnuit este tetrahidroboratul de sodiu, $NaBH_4$, folosit ca agent reducător, sau pentru prepararea boranilor. Hidroborații sînt în general combinații ionice.

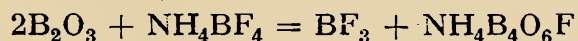
Borazina, $B_3N_3H_6$, are oarecare asemănări cu benzenul, cu care este izoelectronic și izostructural:



Însă, în timp ce la benzen, legăturile $C \equiv C$ sînt nepolare și nucleul benzenic este rezistent la reacțiile de adiție, nucleul de borazină este foarte reactiv; poate adiționa cu ușurință trei molecule de H_2O sau HCl . Se descompune cu ușurință în timp.

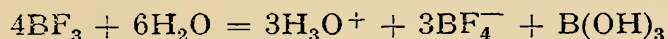
COMBINAȚIILE BORULUI CU HALOGENII

Toți halogenii formează cu borul compuși de tipul BX_3 . De asemenea se cunoaște o clorură de bor, cu compoziția B_2Cl_4 . Dintre halogenurile de bor, cea mai importantă este trifluorura, BF_3 , un gaz incolor care se poate prepara prin încălzirea trioxidului de bor, B_2O_3 , cu tetrafluoroborat de amoniu, NH_4BF_4 :



Este unul din cei mai energici acceptori de electroni (acid Lewis) cunoscuți; formează combinații de adiție cu alcooli, eteri, amine etc. Datorită acestei proprietăți este folosit la promovarea diferitelor reacții organice, comportîndu-se ca un catalizator.

La trecerea unor cantități mici de BF_3 în apă se obține o soluție de acid fluoroboric :



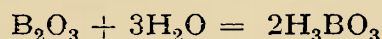
Acidul fluoroboric nu a fost izolat în stare pură ; sărurile sale au fost însă izolate ca, de exemplu, cele de NH_4^+ , de metale alcaline și alcalino-pământoase.

COMBINAȚIILE BORULUI CU OXIGENUL

După fluor, borul manifestă cea mai mare afinitate pentru oxigen.

Compușii de bor cu oxigenul conțin unitatea structurală BO_3 plană, cu unghiuri de 120° , sau unitatea structurală BO_4 , tetraedrică.

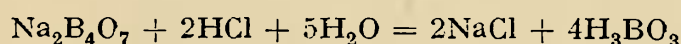
Trioxidul de bor sau *anhidrida borică*, B_2O_3 , se obține prin arderea borului în curent de oxigen sau prin deshidratarea acidului boric. Este o masă sticloasă, incoloră, care se topește la circa 600°C . Anhidrida borică nu este redusă de cărbune. Este solubilă în apă cu mare degajare de căldură din cauza formării acidului boric :



În stare topită, trioxidul de bor dizolvă majoritatea oxizilor metalici dând sticle de borat.

Acidul boric, mai exact *acidul ortoboric*, H_3BO_3 , se găsește în natură în ținuturile vulcanice (Toscana), în gazele amestecate cu vapori de apă care ies din pământ („fumarole“), cum și în unele izvoare termale. În cantități foarte mici se găsește în fructe.

Acidul boric se prepară prin acțiunea acidului clorhidric sau acidului sulfuric asupra tetraboratului de sodiu (boraxului) ;



Se prezintă sub formă de cristale albe strălucitoare, aciculare, în care unitățile $\text{B}(\text{OH})_3$ sînt unite între ele prin punți de hidrogen formînd straturi cu simetrie aproape hexagonală. Distanța dintre straturile cristalului este de $3,18 \text{ \AA}$, ceea ce explică clivajul pronunțat al acidului boric. Încălzit la flacără se volatilizează colorînd flacăra în verde. Solubilitatea lui în apă crește cu temperatura. La fierberea unei soluții de acid boric cu apă se volatilizează și acidul boric (așa se explică existența lui în amestec cu vaporii de apă care se degajă o dată cu gazele vulcanice).

Acidul boric este un acid tribazic foarte slab ($K_1 = 7,3 \cdot 10^{-10}$). Prin încălzire, acidul boric pierde treptat apa trecînd în final în trioxid de bor B_2O_3 :



Acidul boric reacționează cu oxizii metalici formînd săruri. El are proprietatea de a pune în libertate acizii volatili din sărurile lor. Astfel,

dacă se tratează clorură de sodiu cu acid boric se degajă acid clorhidric :

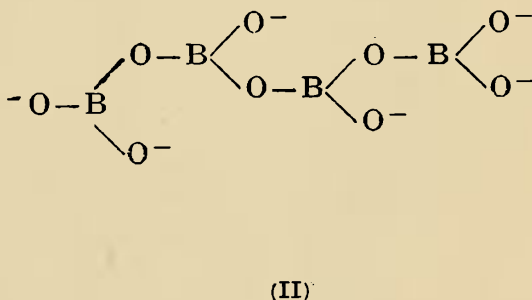
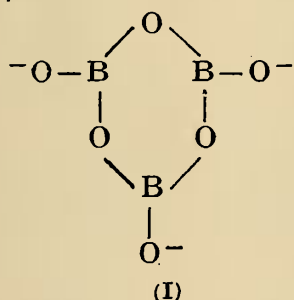


Cu acidul silicic, respectiv silicați, formează silicați complecși (boro-silicați); cu alcooli formează esteri. (Esterul metilic al acidului boric imprimă flăcării de alcool o culoare verde caracteristică.)

Cea mai mare parte a acidului boric este întrebuințată pentru prepararea emailurilor și a glazurilor, la prepararea boraxului și a altor borați, la prepararea diferitelor culori minerale, ca agent de impregnare ignifug pentru țesături, pentru conservarea unor alimente (carne, pește, ouă), pentru prepararea unor produse antiseptice și în cosmetică.

Sărurile acidului boric — *borații* — se găsesc și în natură ca minerale, de obicei în formă hidratată. În stare anhidră se prepară prin topirea anhidridei borice cu oxizi metalici, când se poate obține o gamă întreagă de borați cristalizați.

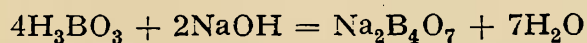
Compoziția boraților nu corespunde numai acidului ortoboric, ci și unei varietăți de forme condensate, care pot conține chiar mai mult de cinci atomi de bor într-un anion borat. Acești anioni sînt polimeri ciclici sau liniari formați prin unirea unor unități de BO_3 sau BO_4 prin intermediul unor atomi de oxigen, comuni. Un exemplu de borat cu anion ciclic (I) este $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6$ și un exemplu de borat cu anioni în formă de lanț (II) este CaB_2O_4 :



Borații hidratați care se obțin prin cristalizare din soluții apoase conțin de asemenea polianioni în cristal.

Borații alcalini sînt ușor solubili în apă, soluțiile apoase avînd reacție bazică din cauza hidrolizei. Ceilalți borați sînt greu solubili. Dintre borați, mai important din punct de vedere tehnic este boraxul.

Tetraboratul de sodiu sau *boraxul*, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, adică sarea de sodiu a acidului tetraboric (care nu se cunoaște în stare liberă), se găsește în natură sub forma mineralelor *tincal*, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (în Tibet) sau *kernit*, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Boraxul se prepară prin tratarea acidului boric cu o soluție caldă de hidroxid de sodiu :



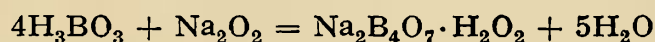
Se prezintă sub formă de cristale monoclinice, incolore, puțin solubile în apă la temperatura obișnuită; soluția apoasă are caracter puternic bazic. Boraxul cristalizează în mod curent cu 10 molecule de apă, pe care le pierde prin încălzire la circa 400°C . Se topește la 878°C trecînd într-o

masă sticloasă. În stare topită dizolvă oxizi metalici și formează săruri duble ale acidului metaboric. Deoarece acestea au deseori culori caracteristice, formarea lor este aplicată în chimia analitică, pentru recunoașterea metalelor. Probele se fac cu *perle de borax*. Culoarea perlelor variază nu numai după natura metalului, ci și după cum flacăra este oxidantă sau reducătoare.

Boraxul se folosește în industria sticlei și ceramicii la prepararea glazurilor, sticlelor colorate, strasului, sticlei de Jena, sticlelor optice etc., în metalurgie pentru sudură și lipire (dizolvând oxizii metalici, este un foarte bun decapant), în industria săpunurilor nealcaline, ca adaos la cleiuri (ca să nu mucegăiască), în industria textilă ca mordant și pentru spălarea pânzeturilor, în cosmetică, în medicină etc.

Peroxoborarii sînt combinații de aditie a apei oxigenate la borați, adică borați-peroxihidrați (de exemplu $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$). Deoarece în soluție apoasă se descompun cu punerea în libertate a apei oxigenate, ei sînt folosiți ca agenți de înălbire și dezinfectanți.

Cel mai important borat-peroxihidrat este *perboraxul*, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, care se obține prin dizolvare în apă a unui amestec de acid boric și peroxid de sodiu :



Din apă cristalizează borat-peroxihidratul $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, care este o sare albă, cristalină, folosită în prafurile de spălare și albire, pentru conținutul său de „oxigen activ”, pe care îl pune în libertate.

ALUMINIUL, Al

Răspîndire în natură. Aluminiul este cel mai răspîndit metal în natură; el alcătuiește 7,4% din scoarța pămîntului. Aluminiul nu există în stare nativă. Dintre mineralele de aluminiu, mai importante sînt: *micele* (alumino-silicați de fier și de magneziu sau de metale alcaline), *feldspatii* (alumino-silicați de potasiu sau de sodiu, $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, respectiv $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) și produsele de alterare ale acestora: *caolinul* și *argila*, ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), *corindonul* (oxidul de aluminiu, Al_2O_3) și varietățile lui, *bauxita* [oxidul de aluminiu hidratat, $\text{AlO}(\text{OH})$], apoi *criolitul* (fluoro-aluminatul de sodiu, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$) etc.

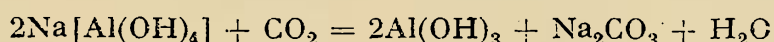
Importante zăcămintele de bauxită există în Franța (în localitatea Les Beaux, de unde se trage și numele de bauxită), R. P. Ungară, R. F. Jugoslavia, U. R. S. S., India, S. U. A. etc. În țara noastră, zăcămintele de bauxită sînt în munții Apuseni, mai ales în regiunea cuprinsă între Crișul negru, Crișul repede și Arieș.

Preparare. Fabricarea aluminiului comportă două etape: a) fabricarea oxidului de aluminiu (aluminei); b) obținerea aluminiului din alumină.

a) *Fabricarea oxidului de aluminiu.* Aluminiul, mai ales acela destinat construcțiilor de avioane, nu trebuie să conțină nici fier, nici siliciu. De

aceea, când bauxitele conțin cantități mai mari de fier și siliciu, ele trebuie supuse unor tratamente prealabile de purificare.

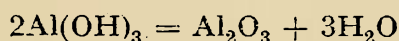
Procedeul Bayer este unul dintre cele mai răspândite procedee pentru fabricarea aluminei din bauxite sărace în fier și silice. În acest procedeu, bauxita, în prealabil calcinată și măcinată, este tratată cu hidroxid de sodiu, în autoclave, la 4 — 6 at și 160 — 180°C. Oxidul de aluminiu din bauxită trece în soluție sub formă de aluminat de sodiu, $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$. Amestecul se filtrează, separându-se soluția de aluminat de sodiu de hidroxizii de fier și de combinațiile siliciului cu aluminatul de sodiu (care formează așa-numitele „noroaie roșii”). În soluția cu aluminatul de sodiu se introduce fie un curent de bioxid de carbon, când precipită hidroxidul de aluminiu :



fie cantități mici de $\text{Al}(\text{OH})_3$, care amorsează descompunerea aluminatului avînd rol de germen de cristalizare pentru separarea hidroxidului de aluminiu :



Hidroxidul de aluminiu obținut se calcinează în cuptoare rotative la 1 200°C cînd trece în oxid de aluminiu :



Noroaiele roșii rămase de la separarea hidroxidului de aluminiu conțin, în afară de oxizi de fier și silice, oxid de titan și oxid de vanadiu, a căror extragere este o problemă luată în cercetare.

Un conținut mai mare de siliciu în bauxită (peste 5 %) este dăunător, deoarece silicea trece în Al_2O_3 , de unde poate pătrunde în aluminiul metallic. De aceea, asemenea bauxite trebuie îmbogățite în Al_2O_3 , ceea ce se realizează în instalații speciale de spălare.

b) *Obținerea aluminiului din alumină*. Oxidul de aluminiu nu poate fi redus cu cărbune, deoarece s-ar forma carbura de aluminiu, Al_4C_3 ; de

aceea se folosește electro-liza topiturii de oxid de aluminiu. Cum însă alumina are un punct de topire foarte ridicat (2 050° C), în topitură se adaugă drept fondant criolit (și, uneori, fluorină), care scade temperatura de topire la 980°C. Se lucrează la intensități de curent de peste 50 000 A.

Celula electrolitică este formată dintr-o cuvă de oțel căptușită cu blocuri de grafit ce constituie catodul ; anodul este alcătuit

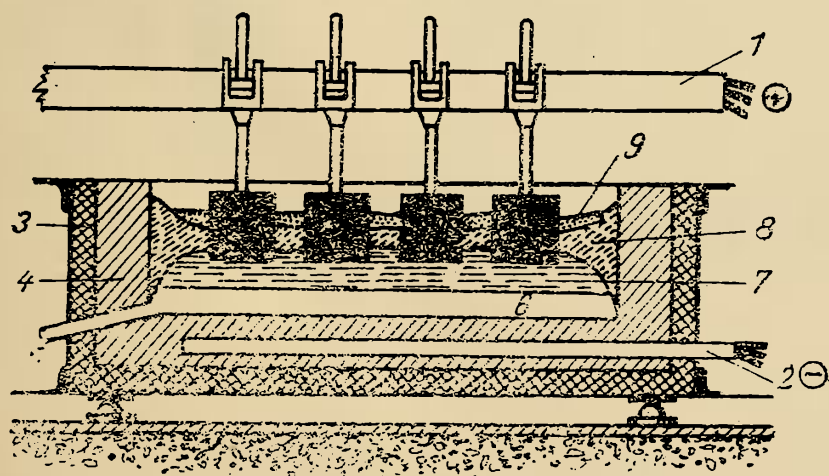


Fig. 193. Celulă electrolitică pentru fabricarea aluminiului :

1 — anod; 2 — catod; 3 — izolație termică; 4 — căptușeală cu grafit; 5 — canal pentru scurgerea aluminiului topit; 6 — aluminiu topit; 7 — oxid de aluminiu cu criolit; 8 — electroliți solidi; 9 — crustă.

tot din blocuri de grafit suspendate în topitură (fig. 193). Prin trecerea curentului electric, aluminiul se adună în jurul catodului la fundul celulei, de unde este scos periodic, iar oxigenul este pus în libertate la anod, unde se unește cu carbonul electrodului formînd oxizi de carbon. Anodul fiind consumat, trebuie înlocuit din timp în timp.

Aluminiul obținut este impur și trebuie rafinat. Pentru obținerea unui aluminiu foarte pur, cu 99,90—99,99% Al, se folosește rafinarea electrolitică.

La noi în țară, bauxitele exploatate în regiunea Pădurea Craiului, la Dobrești și Chistac, după ce sînt supuse la operații de concasare și spălare au un conținut în Al_2O_3 de minimum 55%, iar conținutul în SiO_2 , de cel mult 4,5%. Bauxita îmbogățită este apoi prelucrată la Uzina de alumina Oradea, după procedeul Bayer.

Electroliza aluminei se realizează la Uzina de aluminiu Slatina. Instalația este dotată cu serii de cuve de 63 000 A, echipate cu electrozi fabricați din cocs și smoală în aceeași uzină. Aluminiul rezultat este turnat în lingouri, plăci și tras în sîrmă.

Proprietăți fizice. Aluminiul este un metal alb-argintiu, care cristalizează în sistemul cubic cu fețe centrate. Este un metal ușor, mai puțin dur decît cuprul. Aluminiul este un foarte bun conducător de căldură și electricitate. Conductibilitatea electrică și cea termică sînt aproximativ pe jumătate cît la cupru. Aluminiul este foarte plastic; poate fi laminat sau bătut în foi foarte subțiri și tras în sîrmă fină.

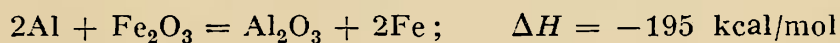
Proprietăți chimice. Aluminiul este un element activ din punct de vedere chimic. Deși are caracter puternic electropozitiv, la temperatură obișnuită aluminiul pur devine stabil în aer, deoarece este apărat de pelicula subțire (0,00001 mm grosime) de oxid de aluminiu format la suprafața lui. Tot așa de stabil este față de apă. (Pelicula de oxid este formată în urma reacției între aluminiu și vaporii de apă din atmosferă.) Formarea peliculei de oxid de aluminiu care protejează metalul de acțiunea aerului și umezelii poate fi împiedicată prin amalgamarea suprafeței aluminiului. De aceea, o bucată de tablă de aluminiu amalgamată prin frecarea suprafeței cu o soluție concentrată de clorură mercurică sau pulbere de oxid de mercur, sau, direct, cu mercur, expusă la aer, se acoperă cu eflorescențe albe datorite formării hidroxidului de aluminiu (sub influența umidității din aer).

Încălzit pînă la 700°C , aluminiul în pulbere arde în aer cu lumină strălucitoare, formînd oxid de aluminiu:



Cantitatea de căldură degajată în această reacție este apreciabilă.

Din cauza afinității mari a aluminiului pentru oxigen, el îl scoate din oxizii metalelor mai puțin active. De exemplu, dacă un amestec format din pulbere de aluminiu și oxid de fier ¹⁾ este aprins, reacția care are loc:



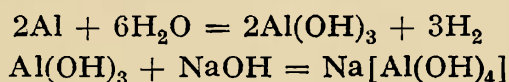
este extrem de energică, iar căldura degajată ridică temperatura produse-

¹⁾ Amestecul format din pulberea de aluminiu și un oxid de metal se numește *termit*.

lor pînă peste 2 000° C. La această temperatură fierul se topește, iar oxidul de aluminiu se ridică la suprafață. Reacția stă la baza *procedeului aluminotermic* aplicat la extragerea unor metale (mangan, crom, vanadiu etc.) din oxizii lor, cum și pentru obținerea temperaturii înalte necesare sudurii fierului.

Aluminiul reacționează cu clorul și bromul la temperatura obișnuită, iar cu iodul la încălzire. Cu azotul și carbonul se combină la temperaturi foarte înalte. Cu acizii minerali reacționează la cald, formînd sărurile respective. Față de acidul azotic este pasiv din cauza formării peliculei de oxid (la fierbere, pasivitatea dispare). Din această cauză, acidul azotic poate fi transportat în vase de aluminiu. Acizii organici (acidul acetic sau acidul citric) îl atacă la temperaturi mai înalte (circa 100° C).

Aluminiul reacționează energic cu hidroxizii alcalini; se formează un hidroxoaluminat și se dezvoltă hidrogen. Reacția se desfășoară în două etape. În prima etapă, pelicula de oxid de aluminiu fiind îndepărtată de soluția de hidroxid alcalin, aluminiul metalic reacționează cu apa; rezultă hidroxidul de aluminiu care, în etapa a doua, cu hidroxidul alcalin, formează hidroxoaluminați, de exemplu:



Întrebuințări. Aluminiul împreună cu aliajele sale constituie astăzi unul din cele mai uzuale metale.

Deoarece la temperatura obișnuită conductibilitatea electrică a aluminiului este de aproximativ jumătate din conductibilitatea electrică a cuprului, iar densitatea este aproximativ de trei ori mai mică decît a cuprului, există din ce în ce mai mult tendința de a se înlocui cablurile electrice de cupru cu cabluri de aluminiu.

Conductibilitatea termică a aluminiului și rezistența sa față de agenți chimici îl fac apt pentru confecționarea de căldări, serpentine, refrigerente, cisterne industriale, vase de menaj, diferite ambalaje, mai ales de medicamente etc.

Aluminiul topit poate fi pulverizat prin procedeul de metalizare cu flacără oxiacetilenică și astfel depus pe suprafața altor metale, pe care le protejează; acest procedeu este utilizat la protecția stîlpilor de fontă (contra ruginii), la metalizarea rezervoarelor de oțel, a unor instalații industriale, mai ales acelea așezate în aer liber etc. Aluminiul depus prin vaporizare pe sticlă formează o oglindă cu putere bună de reflexie, întrebuințată mai ales pentru telescoape.

Foarte des se folosește aluminiul pentru alitarea pieselor de fontă sau oțel (v., Protecția împotriva coroziunii). În acest scop, piesele se cufundă în aluminiu topit sau se încălzesc într-un amestec de pulbere de aluminiu și oxid de aluminiu. Aluminiul pătrunde la suprafața piesei, formînd cu fierul o soluție solidă.

În amestec cu azotatul de amoniu și cărbune, aluminiul este folosit drept exploziv (*amonal*). În chimia organică este folosit ca reducător.

Prin aluminotermie se obțin metale foarte pure, lipsite de carbon, ceea ce este foarte important pentru folosirea lor în oțeluri speciale.

Aluminiul laminat în foi subțiri servește pentru împachetat alimente, în locul staniului, care este mult mai scump.

Aliaje de aluminiu. Aluminiul, ca metal pur fiind moale, nu poate fi valorificat tehnic ca atare, ci trebuie aliat cu alte metale. Astfel, cuprul îi mărește rezistența la rupere (dar îi scade rezistența la coroziune); magneziul îi mărește rezistența la coroziunea agenților alcalini și a apei de mare; siliciul îi mărește rezistența chimică (dar îi micșorează conductibilitatea electrică) etc.

Aliajele de aluminiu cu circa 4% Cu și cantități mici de Mn și Mg au o mare duritate; ele sînt foarte întrebuintate în tehnica modernă sub denumirea generală de *duraluminiu*, mai ales în industria aeronautică și a automobilelor. *Hidronaliul* este un aliaj de aluminiu cu 3—12% Mg, rezistent la acțiunea apei de mare. *Magnaliul*, aliaj cu compoziția 70—98% Al, 2—30% Mg și mici adaosuri de Sb, Cu, Cr, Ni, se poate suda, nichela, auri și lustrui foarte bine, avînd și o bună rezistență la rupere. Folosește pentru obținerea oglinzilor incasabile pentru diferite aparate optice, în ceasornicărie, electrotehnică, pentru automobile etc.

Aliajele de aluminiu cu 12—14% Si, cunoscute sub numele de *silumin*, se poate trage foarte ușor în fire. Ele sînt mai rezistente la acțiunea acizilor decît aluminiul pur.

COMBINAȚIILE ALUMINIULUI

În combinațiile sale obișnuite, aluminiul are numărul de oxidare +3, (datorită celor trei electroni de pe stratul electronic exterior).

Sărurile de aluminiu cristalizează de obicei cu un număr mare de molecule de apă. Soluțiile apoase ale sărurilor conțin ioni Al^{3+} , incolori, care sînt puternic hidratați (un ion Al^{3+} poate lega $18\text{H}_2\text{O}$). Ele au caracter acid din cauza hidrolizei :



Aluminiul manifestă tendința să formeze și combinații complexe. În aceste combinații, valența coordinativă maximă a aluminiului este șase.

COMBINAȚIILE ALUMINULUI CU OXIGENUL

Oxidul de aluminiu sau *alumina*, Al_2O_3 , se găsește în natură cristalizat, incolor (*corindon*) sau colorat de diferite impurități în galben (*topaz*), în roșu (*rubin*), în albastru (*safir*), în violet (*ametist*), toate varietățile fiind cristale foarte dure (duritatea 9). *Emeri*, folosit datorită durității sale pentru șlefuit (*șmirghel*), este colorat în negru de oxid de fier și de alte impurități.

Oxidul de aluminiu rezultă prin calcinarea hidroxidului de aluminiu sau, în industrie, din bauxită, caolin sau argilă, prin diferite procedee arătate la prepararea aluminiului.

Există diferite modificări cristaline ale oxidului de aluminiu. Modificarea obișnuită (α - Al_2O_3) cristalizează în sistemul hexagonal. Sub această formă se găsește corindonul. Modificarea cubică a oxidului de aluminiu (γ - Al_2O_3) rezultă prin deshidratarea *hidrargilitului* sau *boemitului* (constituenți ai bauxitei) și are o structură similară spinelilor. Prin încălzire peste 1000°C trece în α - Al_2O_3 , căldura de transformare fiind $20,6\text{ kcal/mol}$. (Așa-numita modificare cristalină β - Al_2O_3 s-a dovedit în realitate un oxid mixt, de exemplu $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$.)

Oxidul de aluminiu este stabil din punct de vedere termic, căldura lui de formare fiind foarte mare ($\Delta H = -402,3\text{ kcal/mol}$). Modificarea α este insolubilă și rezistentă la atacul acizilor diluați; modificarea γ este higroscopică și se dizolvă în acizi.

Oxidul de aluminiu are caracter amfoter: față de baze tari se comportă ca anhidridă acidă; de obicei funcționează însă ca oxid bazic.

Oxidul de aluminiu este folosit la prepararea aluminiului metalic, ca abraziv, la confecționare de cărămizi refractare, la căptușirea unor cuptoare de temperaturi înalte etc. Oxidul de aluminiu rezultat prin autooxidarea aluminiului amalgamat fiind foarte activ, este folosit drept catalizator (sau suport de catalizator), absorbant sau schimbător de ioni.

Oxidul de aluminiu se întâlnește și sub formă de oxizi mici, cu alte metale, ca de exemplu în mineralele *spinel*, MgAl_2O_4 (adică $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$) și *crisoberil*, BeAl_2O_4 . Structura de spinel este adoptată de un număr mare de oxizi mici de tipul $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_4$, în care $\text{M}^{\text{II}} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ și $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$, incluzând și oxizi ca Mn_3O_4 , Fe_3O_4 , Co_3O_4 (în care ionii M^{II} și M^{III} reprezintă același metal la diferite numere de oxidare).

În cristalele acestor oxizi, atomii (sau ionii) de oxigen sînt dispuși în rețea cubică compactă similar oxidului γ - Al_2O_3 .

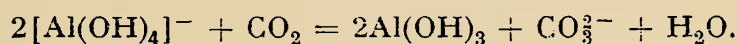
Oxihidroxizii și hidroxizii de aluminiu se prezintă sub diferite forme.

La tratarea soluțiilor de săruri de aluminiu cu amoniac se separă la rece un precipitat gelatinos (cu conținut variabil de apă) de *oxid de aluminiu hidratat*. În timp, dar mai ales la încălzire, acest hidrogel trece în *oxihidroxid de aluminiu* $\text{AlO}(\text{OH})$, care este cristalin.

Oxihidroxidul de aluminiu se găsește în natură ca mineralul *bauxită*, rezultat prin dezagregarea silicaților de aluminiu din roci. Oxihidroxidul de aluminiu cristalin, preparat, corespunzător bauxitei, se numește *boemit*. O altă modificare cristalină a oxihidroxidului de aluminiu este *diasporul*, care cristalizează în sistemul rombic. Și acesta se găsește în natură ca mineral.

Prin încălzire, oxihidroxidul de aluminiu pierde apa și trece în oxid de aluminiu, și anume: boemitul (bauxita) la 300°C trece în γ - Al_2O_3 , iar diasporul la 420°C trece în α - Al_2O_3 (corindon).

La tratarea soluțiilor de aluminați cu bioxid de carbon se separă un precipitat de natură cristalină, avînd compoziția $\text{Al}(\text{OH})_3$, adică *hidroxidul de aluminiu*:



Cînd precipitarea hidroxidului de aluminiu din soluția de aluminați se face lent și la rece, rezultă α - $\text{Al}(\text{OH})_3$. În această formă

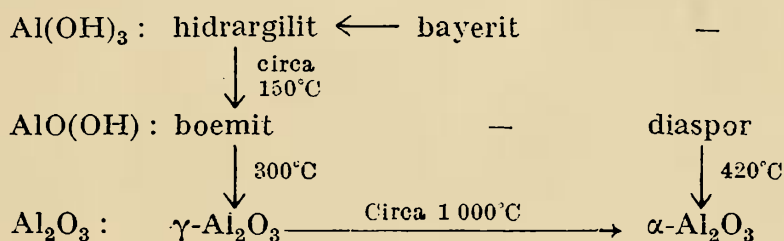
se numește *hidrargilit*. Hidrargilitul se găsește și în natură ca mineral. Când precipitarea se efectuează cu viteză mare, atunci hidroxidul de aluminiu se separă sub formă de *bayerit*, $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, care este o formă metastabilă. Bayeritul se mai poate obține prin menținerea îndelungată a boemitului în apă sau în soluție diluată de hidroxid alcalin.

Hidrargilitul se dizolvă foarte greu în acizi. Prin încălzire îndelungată, în vas închis, la 150°C , pierde apă și trece în oxihidroxidul de aluminiu, $\text{AlO}(\text{OH})$, cristalin.

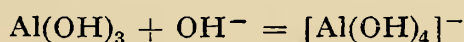
În tabela 39 sînt indicate transformări ale diferitelor modifi cații cristaline de oxizi și hidroxizi de aluminiu.

Tabela 39

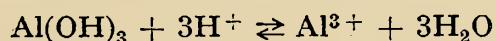
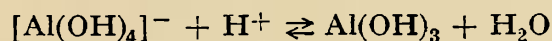
**Transformări ale diferitelor modifi cații cristaline
de oxizi și hidroxizi de aluminiu**



Hidroxidul de aluminiu are caracter amfoter. Astfel, datorită capacității de a adăuna alți ioni OH^- , reacționează cu hidroxizi alcalini formînd hidroxoaluminați de tipul $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Al}(\text{OH})_5]^{2-}$ și $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$:



Pe de altă parte, ioni H^+ (proveniți de la acizi) pot scoate ioni OH^- din ionul $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. În funcție de concentrația ionilor H^+ se stabilesc echilibrele :



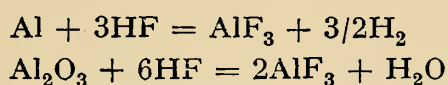
care caracterizează comportarea amfoteră a hidroxidului de aluminiu.

Hidroxidul de aluminiu se întrebuintează la prepararea sărurilor de aluminiu, mai ales a sulfatului și a oxidului de aluminiu, apoi ca mordant în vopsitorie, în industria lacurilor, la purificarea apelor, pentru prepararea cernelurilor de tipar etc.

SĂRURILE ALUMINIULUI

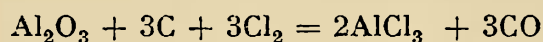
Dintre sărurile de aluminiu, mai importante sînt fluorura, clorura, sulfatul, silicații și acetatul.

Fluorura de aluminiu, AlF_3 , poate fi preparată prin trecerea acidului fluorhidric peste aluminiu sau oxid de aluminiu :



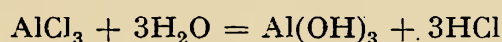
În stare anhidră este o pulbere albă, insolubilă în apă, acizi și hidroxizi alcalini. Cu fluoruri alcaline formează săruri duble, respectiv săruri complexe, fluoroaluminați. Dintre acestea, importanță tehnică are *criolitul*, Na_3AlF_6 . Acesta se găsește în natură, dar în mod obișnuit se obține prin tratarea caolinului și sodei cu acid fluorhidric, sau din fluorură de calciu, CaF_2 . Se folosește ca fondant la obținerea aluminiului în celule electrolitice și ca opacizant în industria sticlei și ceramicii.

Clorura de aluminiu, AlCl_3 , se obține anhidră prin trecerea clorului peste aluminiu încălzit sau peste un amestec de oxid de aluminiu și cărbune :



Este o substanță cristalină, higroscopică. Sublimează la 183°C . În apropierea punctului de sublimare, vaporii de clorură de aluminiu sînt bimoleculari, Al_2Cl_6 ; pe la 800°C însă, moleculele sînt simple, AlCl_3 .

La aer fumegă puternic, deoarece hidrolizează din cauza umidității atmosferice ;



Este foarte solubilă în apă; soluția apoasă are caracter puternic acid. Din soluție, clorura de aluminiu cristalizează cu șase molecule de apă.

Clorura de aluminiu este un acid Lewis puternic. Anhidra formează multe combinații de adiție cu diferiți compuși organici (eteri, esteri etc.), ai căror molecule au perechi de electroni neparticipanți (care completează octetul aluminiului). De asemenea formează combinații de adiție și cu compuși anorganici (H_2S , SO_2 , PCl_3 etc.). Cu cloruri alcaline formează săruri duble. În chimia organică este folosită în unele reacții speciale (reacții Friedel-Crafts), drept agent de condensare, transmitător de clor, cum și drept catalizator. În cosmetică este folosit ca astringent.

Sulfatul de aluminiu, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, se fabrică din caolin sau bauxită, prin tratate cu acid sulfuric. Este o substanță albă, solubilă în apă, cu gust astringent. În urma hidrolizei, soluția are caracter acid. Din soluție cristalizează cu 18 molecule de apă. Cu sulfati alcalini formează sulfati dubli, *alauni*.

Sulfatul de aluminiu se folosește în industria hîrtiei (pentru încleierea hîrtiei), în tăbăcărie, în imprimăria textilă, ca mordant, cum și ca materie primă pentru obținerea altor combinații ale aluminiului.

Alaunul sau *piatra acră* este sulfatul dublu de aluminiu și potasiu, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Se prepară prin tratarea argilei uscate cu acid sulfuric și amestecarea soluției concentrate cu sulfat de potasiu. Este o substanță cristalizată în octaedre incolore, solubilă în apă caldă și foarte astringentă.

Ca și sulfatul de aluminiu este mult întrebuințat în vopsitorii textile pentru fixat culorile (este un mordant), apoi pentru limpezirea apelor tulburi, în tăbăcărie, la fabricarea hîrtiei, în medicină etc.

Alaunii sînt o clasă de combinații în compoziția cărora pot intra și alte metale; astfel, ca metal trivalent mai pot funcționa fierul sau cromul, iar ca metal monovalent, rubidiul, cesiul, amoniul și taliul. Toți alaunii au formula $M^I M^{III} (SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ și cristalizează în octaedre; ei sînt izomorfi.

Silicații de aluminiu sînt de asemenea importanți, atît cei naturali — baza industriei ceramice — cît și cei preparați (v. „Silicații”).

Acetatul de aluminiu, $Al (CH_3COO)_3$, se obține prin tratarea sulfatului de aluminiu cu acetat de plumb sau de bariu sau prin tratarea hidroxidului de aluminiu cu acid acetic. Este o substanță albă care în apă hidrolizează puternic; de aceea din soluție apoasă se separă cu timpul un precipitat de acetat bazic.

Acetatul de aluminiu se folosește mult în imprimăria textilă (ca mordant pentru bumbac) și în medicină (ca antiseptic și dezinfectant).

GALIUL, Ga, INDIUL, In și TALIUL, Tl

Galiul este omologul aluminiului; prezența lui în sistemul periodic și proprietățile sale au fost prevăzute de Mendeleev (*eka-aluminiu*).

Galiul, indiul și taliul sînt elemente rare. Astfel, galiul și indiul se găsesc în unele blende, dar în concentrații pînă la 0,002 %. Galiul însoțește și aluminiul în mineralele lui (bauxite), dar sub formă de urme (pînă la 0,1 %). Numai germanitul (un tiogermanat de cupru și fier) poate conține o cantitate mai mare de galiu (0,6 %).

Taliul, cantitativ se găsește mai mult răspîndit în natură, însă în concentrație foarte mică; însoțește, de obicei, metalele grele zincul, cuprul și fierul în minereurile lor (blende, calcopirite, pirite).

Aceste metale se extrag din prafurile și nămolurile uzinelor metalurgice de metale neferoase.

Galiul, indiul și taliul sînt metale maleabile, cu aspect argintiu; se deosebesc de aluminiu fiind foarte moi și cu puncte de topire scăzute.

Galiul prezintă particularitatea că, topit, se poate menține în stare de supratopire la temperatura obișnuită (dacă nu vine în contact cu un cristal de galiu). De aceea este folosit drept lichid pentru termometre de cuarț, folosite la măsurarea temperaturilor în intervale mari (de la circa 30 pînă la peste 1 000°C).

Indiul are proprietăți slab radioactive. Izotopul ^{115}In , care este componentul principal al indiului (96 %), prin dezintegrare β^- trece în ^{115}Sn (timpul de înjumătățire este $6 \cdot 10^{14}$ ani).

La aer, galiul, indiul și taliul sînt stabile la temperatura obișnuită; sînt însă atacați de clor și brom, cum și de unii acizi. Hidroxizii alcalini atacă galiul și indiul.

Galiul, în mai toate combinațiile lui are numărul de oxidare $+3$. Sărurile lui sînt incolore și hidrolizează în soluție apoasă ca și sărurile de aluminiu.

Deși indiul, în mod obișnuit se manifestă cu grad de oxidare $+3$, în unele combinații, cum sînt de exemplu cele cu halogenii, el poate avea și numerele de oxidare $+2$ și $+1$. Caracteristic pentru aceste combinații este faptul că în soluție apoasă are loc o oxido-reducere și rezultă combinații de indiu (III) și metal liber. Combinațiile în care indiul manifestă numere de oxidare inferioare mai sînt stabile decît cele ale galiului.

În cazul taliului, cele mai stabile combinații sînt acelea ale taliului (I). Ele se aseamănă cu combinațiile metalelor alcaline, cum și cu cele ale argintului. În timp ce sărurile taliului (III) în soluție hidrolizează acid, cele ale taliului (I) hidrolizează bazic. Combinațiile taliului sînt otrăvitoare.

Galiul, indiul și taliul, sub formă de compuși volatili, introduși în flacără, prezintă linii spectrale caracteristice, pe baza cărora pot fi identificați.

Galiul este folosit, în afară de umplerea unor termometre speciale, la prepararea unor aliaje cu aur (pentru bijuterii sau lucrări de stomatologie), cu aluminiu (pentru aliaje rezistente la tratamente termice) etc.

Indiul înlocuiește uneori argintul pentru oglinzile reflectoarelor, deoarece își menține timp îndelungat puterea de reflexie. Se mai utilizează pentru aliaje de siguranțe fuzibile, cum și pentru acoperirea unor cuzineți de lagăre.

Taliul ca metal este utilizat ca adaos în compoziția unor aliaje de lagăre și aliaje antiacide; compușii săi au întrebuințări la fabricarea sticlei optice cu indice de refracție mare. Unele din combinațiile lui sînt folosite în medicină.

GRUPA A II-A PRINCIPALĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

Grupa a II-a principală a sistemului periodic cuprinde elementele : *beriliu*, Be, *magneziu*, Mg, *calciu*, Ca, *stronțiu*, Sr, *bariu*, Ba, cum și elementul radioactiv *radiu*, Ra. Această grupă se mai numește grupa *metalelor alcalino-pământoase*, după reprezentanții ei principali : calciul, stronțiul, și bariul, care sînt denumite *metale alcalino-pământoase*, deoarece oxizii lor ocupă o poziție intermediară între oxizii metalelor alcaline și oxizii elementelor grupei a III-a, cu reprezentantul tipic aluminul, element întâlnit în compoziția tuturor argilelor (pământurilor).

Atomii elementelor din grupa a II-a principală conțin doi electroni pe învelișul electronic exterior :



de unde rezultă numărul de oxidare al grupei, doi. Stratul electronic anterior este format din 8 electroni (cu excepția beriliului, la care acesta este format din doi electroni), strat de gaz rar, ceea ce explică de ce aceste elemente nu pot avea valențe superioare de doi.

Din cauza așezării lor în sistemul periodic în apropierea gazelor rare (de care îi desparte numai o grupă), elementele grupei a II-a principale au tendința dominantă să cedeze doi electroni ca să dobîndească configurația acestor gaze :



Formarea cationilor bivalenți este deci o caracteristică a acestor elemente (numai beriliul ionizează greu).

În stare normală, atomii elementelor grupei a II-a principale nu posedă electroni necuplați, condiție esențială pentru formarea covalen-

țelor. Pentru ca acestea să se formeze, trebuie ca în starea excitată a atomului, un electron s să fie ridicat pe un nivel p . Combinațiile de acest tip, de exemplu combinațiile cu radicali organici, sînt puțin stabile.

Elementele grupei a II-a principale pot forma însă unele combinații complexe, tendință care slăbește și chiar dispare pe măsură ce crește masa atomică a elementelor. Astfel, beriliul, al cărui volum atomic este foarte mic, poate forma compuși care au caracter complex; de exemplu se cunosc ioni complecși BeX_4^{2-} , unde $\text{X} = \text{F}$ și Cl , în care beriliul are valența coordinativă patru.

Proprietățile fizice ale acestor elemente sînt indicate în tabela 40.

Tabela 40

Caracteristicile elementelor din grupa a II-a principală a sistemului periodic

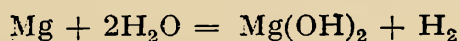
Caracteristici	Beriliu Be	Magneziu Mg	Calciu Ca	Stronțiu Sr	Bariu Ba	Radiu Ra
Numărul atomic	4	12	20	38	56	88
Configurația electronică exterioară	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
Masa atomică	9,012	24,312	40,08	87,62	137,34	[226]
Densitatea (s), g/cm ³	1,85	1,74	1,55	2,60	3,5	5,0
Punctul de topire, °C	1 275	650	838	768	714	700
Punctul de fierbere, °C	2 770	1 107	1440	1 380	1 640	—
Potențialul de ionizare, eV (pentru primul e^-)	9,32	7,64	6,11	5,92	5,21	5,28
Electronegativitatea (Pauling)	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9	—
Raza de covalență, Å	0,86	1,20	1,39	1,49	1,52	—
Raza ionică (pt. X^{2+}), Å	0,31	0,75	1,06	1,18	1,38	1,42

Beriliul, primul element al grupei, în comportare se aseamănă mai mult cu aluminiul, care se găsește în grupa a III-a principală, decît cu omologii săi din grupă, iar magneziul prezintă asemănări cu zincul, care se găsește în grupa a II-a secundară. De abia de la al treilea element din grupă începe să se manifeste caracterul grupei.

Cu excepția radiului, toate celelalte elemente din grupă sînt metale ușoare.

Deși din punct de vedere chimic, radiul se aseamănă cu metalele alcalino-pămîntoase, totuși, din cauza proprietății sale caracteristice, radioactivitatea, el ocupă o poziție aparte în grupă.

Toate elementele din grupa a II-a principală, din cauza caracterului electropozitiv foarte puternic, sînt așezate la începutul seriei tensiunilor (după metalele alcaline). Astfel, toate elementele grupei descompun apa; la beriliu și magneziu, această reacție este lentă, deoarece hidroxizii rezultați din reacția cu apa:

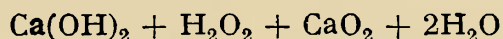


sînt greu solubili și protejează suprafața metalului de atac în adîncime. Metalele alcalino-pămîntoase propriu-zise reacționează mai ușor cu apa întrucît hidroxizii lor sînt mai solubili.

Și stabilitatea față de aer scade de la magneziu la bariu. De asemenea, aceste metale separă metalele grele din soluțiile sărurilor lor.

Cu oxigenul, metalele grupei a II-a principale formează oxizi cu compoziția $M^{II}O$.

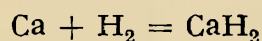
Unele metale formează și peroxizi de tipul $M^{II}O_2$; aceștia se obțin prin tratarea hidroxizilor metalelor din grupă cu apă oxigenată :



reacție similară neutralizării unei baze cu un acid. Stabilitatea peroxizilor crește cu numărul atomic. Beriliul nu formează peroxid.

Prin combinarea cu apă a oxizilor rezultă hidroxizi. Solubilitatea și caracterul bazic al hidroxizilor se accentuează de la beriliu la bariu; hidroxidul de beriliu este amfoter, pe cînd hidroxidul de bariu este puternic bazic.

Metalele alcalino-pămîntoase propriu-zise (calciul, stronțitul, bariul) se pot combina cu hidrogenul formînd hidruri :



Aceste combinații au caracter ionic, hidrogenul fiind componentul electronegativ. Hidrura de magneziu se obține mai greu, iar hidrura de beriliu nici nu se poate obține pe cale directă. Aceste două hidruri nu au un caracter ionic atît de pronunțat ca hidrurile de calciu, stronțiu și bariu.

Elementele grupei a II-a principale formează săruri de tipul $M^{II}X_2$, în care au rol de cationi bivalenți. Aceștia sînt incolori. Beriliul poate forma și combinații în care intră în compoziția anionului, de exemplu $[BeO_2]^{2-}$, sau $[Be(OH)_4]^{2-}$.

Calciul, stronțitul și bariul, sub formă de combinații volatile, colorează flacăra caracteristic: calciul în cărămiziu, stronțitul în roșu-carmin și bariul în galben-verzui.

Dintre toate metalele grupei a II-a principale, mare importanță tehnică prezintă magneziul.

BERILIUL, Be

Beriliul,¹⁾ considerat pînă acum ca metal rar, se găsește în scoarța pămîntului sub formă de *beril*, un metasilicat de beriliu și aluminiu, $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$, care apare cristalizat în prisme hexagonale.

Berilul este răspîndit mai mult în Brazilia, Madagascar, India, U.R.S.S (Urali)₈, Anglia, Norvegia.

¹⁾ În unele țări, cum este Franța, beriliul se numește și *gluciniu*.

Anumite varietăți de beril, colorate de impurități, sînt folosite ca pietre prețioase; astfel, dacă este de culoare verde se numește *smaragd*, iar cînd este albăstrui-verzui se numește *acvamarin*. *Alexandritul* este o varietate de *crisoberil*, $\text{Al}_2[\text{BeO}_4]$, respectiv $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, folosit de asemenea ca piatră de podoabă.

Beriliul se obține prin electroliza unor topituri de săruri de beriliu (de exemplu un amestec de $\text{Na}[\text{BeF}_3]$ și $\text{Ba}[\text{BeF}_3]_2$) sau a unui amestec de BeCl_2 cu NaCl (aceasta avînd rolul de a mări conductibilitatea electrică, foarte scăzută, a clorurii de beriliu). În stare de înaltă puritate se obține prin distilarea în vid a metalului brut.

Beriliul este un metal de culoare cenușie-argintie, cristalizat în sistemul hexagonal. Este așa de dur încît zgîrie sticla; dar fiind casant, se fărîmă prin lovire. Beriliul ionizează greu, iar compușii săi au caracter mai mult covalent decît ionic. Prin proprietățile sale, beriliul se aseamănă mai mult cu aluminiul. Cu oxigenul se combină mai energic decît aluminiul, dar mai slab decît magneziul; oxidarea este foarte energetică cînd metalul este încălzit în oxigen. În contact cu apa sau cu acidul azotic concentrat rece se acoperă cu un strat subțire, protector, de oxid. Este atacat de toți acizii tari, diluați, cum și de hidroxizii alcalini.

Importantă este elasticitatea pe care o conferă beriliul aliajelor sale. Arcuri de oțel cu beriliu au suportat la probe 14 milioane șocuri, fără să arate urme de uzură (arcurile obișnuite de oțel suportă 7 — 8 milioane șocuri, după care se rup); ele nu își pierd elasticitatea nici la încălzire la roșu. Aliajele de aluminiu cu beriliu sînt de trei ori mai ușoare decît duraluminiul; aliajele de nichel cu beriliu suportă eforturi mari. În aliaj cu cuprul (*bronzul de beriliu*), o cantitate mică de beriliu mărește considerabil duritatea, rezistența și elasticitatea acestuia. Aliaje de cupru cu beriliu și nichel se întrebuintează pentru confecționarea de unelte, care prin lovire nu produc scînteii și deci pot fi folosite în locuri cu emanații de gaze combustibile.

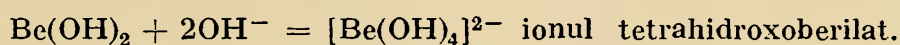
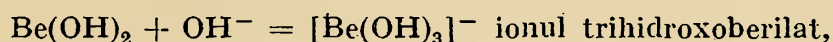
Beriliul se mai folosește pentru construcția aparatelor cu raze X, pe care le absoarbe foarte puțin în comparație cu aluminiul. De asemenea se folosește ca reflector de neutroni în reactoarele nucleare.

Dintre combinațiile beriliului, mai importanți sînt oxidul și hidroxidul.

Oxidul de beriliu, BeO , se obține prin calcinarea hidroxidului, azotatului sau sulfatului de beriliu. Este o pulbere albă care se topește abia la $2\,400^\circ\text{C}$. Este foarte greu solubil în apă. Încălzit în cuptor electric cu cărbune, oxidul de beriliu trece în carbură, Be_2C , care se aseamănă cu carbura de aluminiu.

Hidroxidul de beriliu, $\text{Be}(\text{OH})_2$, este un precipitat alb, gelatinos, care se obține prin tratarea unei sări de beriliu cu un hidroxid alcalin. Spre deosebire de hidroxizii de calciu, stronțiu, bariu, are caracter amfoter, asemănător cu hidroxidul de aluminiu; astfel, proaspăt precipitat,

reacționează cu hidroxizi alcalini, adăunând ioni OH^- , adică formând hidroxoioni :



Cu acizi minerali tari formează săruri, deoarece disociază ca bază :



Sărurile de beriliu în soluție au caracter acid datorită hidrolizei. Ele pot dizolva oxidul sau hidroxidul de beriliu formând combinații complexe. Sărurile de beriliu au importanță tehnică crescândă ; se întrebuințează la confecționarea sitelor din lămpile Auer, drept catalizatori etc. Ele au caracter toxic.

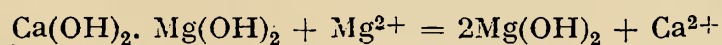
MAGNEZIUL, Mg

Răspîndire în natură. Magneziul se găsește mult răspîndit în natură sub formă de combinații, alcătuiind 2% din scoarța pămîntului. Astfel se găsește ca zăcămintele de *magnezit* (carbonat de magneziu, MgCO_3) și, mai ales, de *dolomit* (carbonat dublu de calciu și magneziu, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$). Foarte răspîndiți sînt și *carnalitul* (clorură dublă de potasiu și magneziu, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), *kieseritul* (sulfat de magneziu, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), apoi diferiți silicați de magneziu — ca de exemplu *olivina*, $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$, *enstatitul* $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, *serpentina*, *talcu*, *azbestul* și *spuma de mare*, cum și aluminosilicați, ca de exemplu *spinelul*, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. În sol se găsesc totdeauna combinații de calciu și de magneziu provenind din dezagregarea mineralelor.

Multe săruri de magneziu sînt dizolvate în apa mărilor sau a lacurilor sărate, cărora le imprimă gustul amarui. De asemenea, multe izvoare minerale conțin dizolvat sulfat de magneziu.

Plantele iau din pămînt sărurile de magneziu, formînd clorofila (în constituția clorofilei magneziul are același rol ca fierul în constituția hemoglobinei). Magneziul se mai găsește drept component al semințelor vegetale și chiar în corpul animal.

Preparare. Magneziul poate fi obținut prin diferite metode. Astfel, prin tratarea dolomitului calcinat, cu apă de mare se îndepărtează calciul, prin schimb de ioni, echilibrul fiind favorabil din cauza solubilității mai mari a hidroxidului de calciu în comparație cu hidroxidul de magneziu :



O metodă tehnică importantă pentru prepararea magneziului este electroliza carnalitului anhidru topit la $700-800^\circ\text{C}$. În loc de carnalit se poate folosi și clorură de magneziu anhidră în amestec cu CaCl_2 și NaCl . La catodul celulei electrolitice (care este de fier) se separă magneziul care, fiind ușor, se ridică la suprafața topiturii, de unde poate fi scos cu linguri

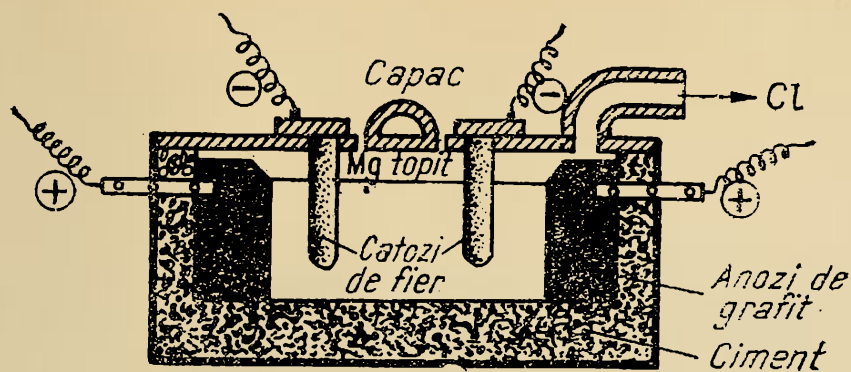
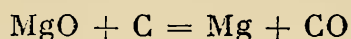


Fig. 194. Celulă electrolitică pentru fabricarea magneziului.

obținerea magneziului, din care mai importante sînt procedeele *carbothermice* și *silicothermice*. După primul procedeu, oxidul de magneziu este redus cu cărbune la temperatura arcului electric (peste 2 000°C) :



În al doilea procedeu, oxidul de magneziu este redus cu siliciu. În acest scop, dolomitul, în amestec cu siliciu sau ferosiliciu, este încălzit într-un cuptor electric la 1 200 — 1 300°C, sub vid înaintat :



Proprietăți fizice. Magneziul este un metal moale, alb, strălucitor, care cristalizează în sistemul hexagonal. Este ușor și maleabil, astfel încît poate fi laminat în table subțiri și tras în fire. Cu unele metale formează aliaje cu diferite aplicații în tehnica modernă.

Proprietăți chimice. Magneziul este stabil în aer uscat ; în aer umed se acoperă cu un strat de oxid de magneziu care împiedică ca reacția de oxidare să se desfășoare mai departe. Din această cauză, magneziul are aspect mat.

Aprins în aer, magneziul arde cu flacără luminoasă, deoarece oxidul de magneziu devine incandescent din cauza căldurii mari de reacție :



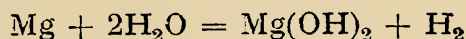
(Lumina dezvoltată este bogată în radiații ultraviolete.)

În clorul umed se aprinde de la sine cu o reacție luminoasă și formare de clorură de magneziu, MgCl_2 ; cu sulful se combină la temperatură mai ridicată ; cu azotul se combină la cald formînd nitrura de magneziu, Mg_3N_2 .

Magneziul are acțiune reducătoare asupra substanțelor care conțin oxigen ; astfel el poate arde și în bioxid de carbon, punînd carbonul în libertate :



Apa atacă magneziul numai foarte încet, datorită formării stratului protector de hidroxid de magneziu. Asupra vaporilor de apă, magneziul are însă, o acțiune puternic reducătoare :



speciale. La anod (care este de grafit) se separă clorul, care este aspirat (fig. 194).

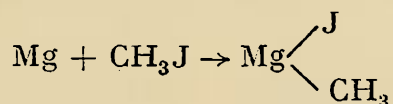
Magneziul obținut are puritatea 98 — 99 % Mg ; purificarea lui se face prin retopire în cuptoare electrice.

Însemnătate tehnică au dobîndit în ultimul timp procedeele termice pentru

Amalgamul de magneziu reacționează cu apa chiar la temperatura obișnuită.

Din cauza tendinței pronunțate de a se combina cu oxigenul, magneziul poate reduce numeroși oxizi, proprietate folosită pentru obținerea unor elemente : bor, siliciu, carbon etc.

Magneziul poate forma cu combinații organice halogenate (de exemplu cu iod sau clor) compuși organo-metalici. De exemplu, cu iodura de metil, CH_3J , formează iodură de metil-magneziu, MgJCH_3 :



Halogenurile de alchil-magneziu au rol important în chimia organică ca agenți de sinteză (în reacțiile *Grignard*).

Magneziul reacționează cu acizi diluați, cu dezvoltare de hidrogen.

Întrebuințări. Dintre toate metalele grupei a II-a principale, magneziul este cel mai mult folosit ca metal. Datorită luminii puternice pe care o emană în timpul arderii, el se întrebuințează la fabricarea rachetelor luminoase și în fotografie. În metalurgie este folosit, fie pentru purificarea unor metale (deoarece reduce oxizii și sulfurile formînd combinații insolubile în topitură), fie pentru fabricarea unor aliaje. De asemenea este utilizat și în chimia organică preparativă.

Aliaje de magneziu. Magneziul se aliază cu aluminiul, care îi mărește rezistența la rupere, sau cu manganul, care îi mărește rezistența la coroziune în aer umed. Aliaje simple de magneziu cu aluminiu sînt *magnaliul* și *hidronaliul* (v. „Aluminiul”).

Aliajele de magneziu care conțin circa 90 % Mg, iar restul cantități mici de alte metale ca : aluminiu, zinc, cupru, mangan etc., sînt cunoscute sub numele de *aliaje electron*. Ele sînt rezistente față de hidroxizii alcalini și față de acizi, însă nu față de apă (pe care o descompun). Avînd o mare duritate și rezistență, cum și o densitate redusă, sînt folosite la fabricarea avioanelor, automobilelor, mașinilor industriale cum și pentru confecționarea diferitelor instrumente.

COMBINAȚIILE MAGNEZIULUI

Magneziul formează multe combinații de importanță industrială. Ca materii prime pentru obținerea lor se folosesc de obicei carbonatul și sulfatul de magneziu.

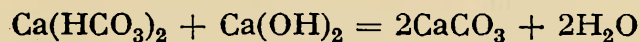
COMBINAȚIILE MAGNEZIULUI CU OXIGENUL

Oxidul de magneziu, MgO , numit și *magnezia usta*, este produsul de oxidare directă a magneziului. El se obține și prin calcinarea hidroxidului, azotatului sau a carbonatului de magneziu. Industrial, se obține prin calci-

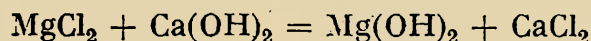
narea magnezitului sau a hidroxidului de magneziu în cuptor electric, la 450°C :



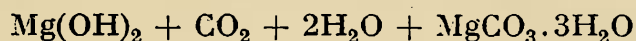
În țările așezate lângă mări și oceane, oxidul și hidroxidul de magneziu se obțin din apa mării. Aceasta se tratează cu lapte de var; precipită întâi carbonatul de calciu :



după a cărui îndepărtare prin filtrare se adaugă din nou lapte de var, care precipită ioni Mg^{2+} sub formă de hidroxid de magneziu :



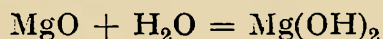
Deoarece separarea hidroxidului de magneziu este anevoioasă, el este trecut, prin tratare cu bioxid de carbon, în carbonat hidratat :



prin a cărui calcinare rezultă apoi oxidul de magneziu :

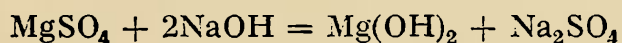


Oxidul de magneziu cristalizează în rețele ionice de tipul NaCl. Este o pulbere albă, foarte ușoară, care cu apa trece în hidroxid de magneziu, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, o bază slabă :



El se topește la temperaturi foarte înalte (peste 2 600°C). Din această cauză este folosit la confecționarea cărămizilor de magnezită, utilizate mai ales pentru căptușirea cuptoarelor Martin. Mai este folosit ca adaos al glazurilor pentru sticle și ceramică, ca umplutură pentru hîrtie, ca suport de catalizator etc.

Hidroxidul de magneziu, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, se obține prin tratarea unor săruri solubile de magneziu cu un hidroxid alcalin :



sau prin acțiunea apei asupra oxidului de magneziu.

Se dizolvă foarte puțin în apă ; soluția apoasă are o reacție slab alcalină. La încălzire puternică trece în oxid de magneziu. Hidroxidul de magneziu se folosește la prepararea cimentului magnezian (v. „Clorura de magneziu”), la rafinarea zahărului, în medicină etc.

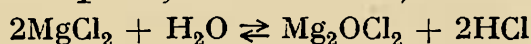
SĂRURILE MAGNEZIULUI

Sărurile de magneziu sînt ionice ; în apă se găsesc sub formă de ioni hidratați $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Dizolvarea în apă a sărurilor de magneziu anhidre este însoțită de o puternică dezvoltare de căldură. Energia de hidra-

tare fiind mare, sărurile de magneziu cristalizează din soluție apoasă sub formă de hidrați stabili.

Dintre sărurile de magneziu, mai importante sînt : clorura, carbonatul, sulfatul și diferiți silicați de magneziu naturali și artificiali.

Clorura de magneziu, MgCl_2 , se găsește în natură dizolvată în apa mărilor și sub formă de *carnalit*. Ea se obține ca produs secundar de la leșiile mamă de carnalit rămase de la prepararea clorurii de potasiu. Din soluții apoase cristalizează de obicei cu șase molecule de apă, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, formă în care are un domeniu mai larg de stabilitate (de la $-3,4^\circ\text{C}$ pînă la $+116,7^\circ\text{C}$); cristalele au un gust amar și sînt foarte higroscopice. Deshidratarea hidraților cristalini nu se face prin încălzire, deoarece la 150°C , clorura de magneziu suferă o hidroliză parțială trecînd în cloruri bazice (oxiclорuri) de compoziție variabilă, de exemplu :



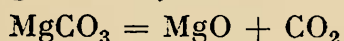
Această reacție de hidroliză a clorurii de magneziu are importanță în cazanele cu abur. (Clorura de magneziu din apele dure care se depune împreună cu celelalte săruri formînd piatra de cazane, produce la hidroliză acid clorhidric, care poate cauza coroziunea pereților cazanului.)

Cu cloruri alcaline, clorura de magneziu poate forma săruri duble. Un exemplu de asemenea sare este carnalitul, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Dacă la o soluție foarte concentrată de clorură de magneziu se adaugă oxid de magneziu, se formează o masă păstoasă care după cîteva ore se întărește devenind o masă albă lucioasă, foarte tare, cunoscută sub numele de *ciment magnezian* (*ciment Sorel*); el se folosește frecvent la fabricarea pietrelor pentru litografie, a imitațiilor de mozaic etc. Dacă înainte de întărire se amestecă cu rumeguș de lemn sau de plută, se obține *xilolitul*, care se folosește pentru pardoseli sau mese de laborator.

Clorura de magneziu se mai folosește în industria textilă (pentru a menține umed firul de bumbac, cum și ca apret), la fabricarea hîrtiei pergament, ca ignifug pentru lemn, ca materie primă pentru alte combinații de magneziu etc.

Carbonatul de magneziu, MgCO_3 , este foarte răspîndit în natură ca *magnezit*, MgCO_3 , sau ca *dolomit*, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, cristalizate în sistemul hexagonal. Preparat pe cale artificială este o pulbere de culoare albă, greu solubilă în apă rece; sub 16°C cristalizează ca pentahidrat, iar la temperaturi superioare, ca tri- și chiar monohidrat. Încălzit la 450°C se descompune în oxid de magneziu și bioxid de carbon :



Prin fierbere cu apă trece cu timpul în carbonați bazici.

Carbonatul de magneziu are multiple utilizări. Astfel folosește la prepararea altor săruri de magneziu, a magneziului metalic, a unor coloranți, la fabricarea cărămizilor refractare pentru construirea furnalelor electrice, la confecționarea conurilor Seger (care sînt indicatori de temperaturi înalte în ceramică), drept mediu filtrant, ca material de umplutură (pentru linoleum, cauciuc, hîrtie), în medicină etc.

Sulfatul de magneziu, MgSO_4 , se găsește în natură sub formă de *kieserit*, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, care însoțește frecvent sărurile de potasiu, și sub formă de *sare amară*, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Din soluție apoasă cristalizează totdeauna cu șapte molecule de apă, în cristale rombice, incolore, foarte solubile în apă și cu gust amar. Din această cauză i se mai spune *sare amară*.

Prin încălzire pierde treptat apa de cristalizare trecând în hidrați inferiori, pînă cînd la 200°C devine anhidru. Cu sulfati alcalini formează sulfati dubli, dintre care mulți se găsesc în natură.

Sulfatul de magneziu se întrebuințează în medicină (ca purgativ), în cosmetică, în industria tăbăcăriei, în industria textilă (ca mordant), la fabricarea hîrtiei (ca material de umplutură), în industria ceramică etc. Sarea dublă $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ este folosită drept îngrășămînt.

Silicații de magneziu sînt foarte răspîndiți în natură.

Talcul este un silicat de magneziu hidratat, $\text{Mg}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$, respectiv $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, care intră în compoziția multor roci. În rețeaua cristalină a talcului, straturile sînt mai slab legate între ele, astfel încît pot luneca ușor unele pe altele. De aceea, talcul este moale (lasă urme pe stofă) și unsuros la pipăit.

Talcul se întrebuințează ca lubrifiant pentru unele mecanisme, la fabricarea creioanelor colorate (pastel), drept pudră cosmetică, ca umplutură pentru cauciuc și hîrtie etc.

Steatitul are aceeași compoziție ca și talcul, $\text{Mg}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$. Prin topire la temperatură înaltă devine alb și sticlos. Fin măcinat, în amestec cu argilă și feldspați și ars la 1400°C , capătă un aspect de porțelan și folosește pentru duze de țesătorie, articole pentru industria chimică, izolatori electrici etc.

Azbestul este un silicat de magneziu cu compoziția $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{11}] \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, respectiv $6\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Are o structură fibroasă, este ignifug și are o foarte mică conductibilitate termică. Se întrebuințează ca izolator termic, garnituri pentru aparate în industrie (sub formă de plăci, hîrtie sau țesături); apoi ca diafragme (în celule electrolitice), mase filtrante, suporturi pentru catalizatori etc.

Spuma de mare, numită și *piatra ponce*, este un silicat de magneziu hidratat, $\text{Mg}_3[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, respectiv $2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Are culoare alb-gălbuie, duritate mică și se poate prelucra ușor. Fiind poroasă, plutește pe apă, de unde îi vine și numele. Se folosește în tehnică drept suport de catalizatori avînd mare putere de adsorbție. Se poate prepara și sintetic.

CALCIUL, Ca

Calciul este răspîndit în natură numai sub formă de combinații, alcătuind 3,4% din scoarța pămîntului. Sub formă de *piatră de var* (carbonat de calciu, CaCO_3) a fost cunoscut și întrebuințat ca material de construcție

încă din timpuri vechi, ca și *marmura*, alt carbonat de calciu. Tot un carbonat de calciu este și *creta*. *Dolomitul*, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, este de asemenea extrem de răspândit în natură. Zăcămintele importante formează sulfatți de calciu : *ghipsul*, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, și *anhidritul*, CaSO_4 . Minerale de calciu sînt și *fosforitul*, $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, *fluorapatitul*, $\text{Ca}_5[\text{F}(\text{PO}_4)_3]_2$, *fluorina* (fluorura de calciu), CaF_2 etc. Apele dure conțin mari cantități de săruri de calciu.

Și în lumea organică calciul are un rol important ; el intră în compoziția substanței dure din oase și dinți, cum și a cojii ouălor, cochiliilor scoicilor etc.

Calciul se obține prin electroliza clorurii de calciu topite, căreia i se adaugă fluorină sau clorură de potasiu drept fondant. Electroliza se execută cu electrozi de oțel. Temperatura trebuie menținută constantă în jurul punctului de topire al topiturii. Calciul lichid se depune pe catodul de oțel, care încet și continuu se ridică din topitură așa încît metalul depus se solidifică imediat sub formă de bară.

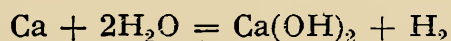
Calciul de puritate înaltă se prepară prin încălzirea clorurii de calciu cu aluminiu metalic ; se formează clorura de aluminiu care se volatilizează, iar calciul se supune unei distilări sub vid înaintat.

Calciul este un metal alb strălucitor moale ca și metalele alcaline. Cristalizează în sistemul cubic (formînd rețele cubice compacte).

În aer, calciul se oxidează mai ușor decît magneziul, dar cu mai multă greutate decît metalele alcaline ; totuși trebuie păstrat sub petrol. Arde cu flacără cărămizie trecînd în oxid de calciu, CaO .

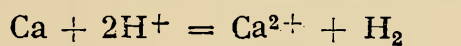
La temperatură mai ridicată (450°C) se combină energic cu azotul formînd nitrura de calciu, Ca_3N_2 . Din această cauză, calciul este folosit pentru îndepărtarea azotului (și oxigenului) din aer în vederea obținerii gazelor rare.

Calciul topit se combină energic cu hidrogenul și formează hidrura de calciu, CaH_2 . Se poate combina atît cu halogenii cît și cu sulful. El reacționează cu apa cu formare de hidroxid de calciu și dezvoltare de hidrogen :



La temperatura obișnuită, reacția este lentă.

Cu acizii diluați, calciul reacționează energic :



Calciul se dizolvă în amoniac lichid ; după evaporarea amoniacului rămîne o masă colorată în galben-auriu, avînd compoziția unei hexammine de calciu, $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Calciul ca metal are întrebuintări limitate. În cantități mici se adaugă aliajelor pentru lagăre.

COMBINAȚIILE CALCIULUI

Combinațiile calciului, ca și cele ale magneziului, se obțin fie din carbonați sau sulfati naturali, fie ca produse secundare în diferite sectoare industriale.

COMBINAȚIILE CALCIULUI CU OXIGENUL

Oxidul de calciu, CaO , se obține în industrie, prin calcinarea carbonatului de calciu în cuptoare :



de unde și numele lui de *var ars* (sau *var nestins*). Arderea se face la temperaturi peste 800°C . Pe măsura arderii trebuie îndepărtat bioxidul de carbon, a cărui tensiune de vapori peste 850°C este mai mare decât presiunea atmosferică.

Cuptoarele pentru arderea pietrei de var sînt de diferite tipuri. Cele simple sînt construite în formă ovală, din cărămizi obișnuite; fabricația nu este continuă. Cuptoare de tipul acesta se găsesc mai ales în regiunea de munte, unde lemnul este la îndemînă pentru a fi utilizat drept combustibil.

La cuptoarele mai perfecționate, piatra de var se introduce prin deschiderea superioară a cuptorului, în timp ce prin partea de jos se scoate, pe măsura arderii, varul ars (fig. 195). Cuptorul funcționează continuu, astfel încît prezintă avantajul unei economii de timp și combustibil. Asemenea cuptoare sînt încălzite cu cărbuni, păcură sau cu gaz metan.

Prin arderea pietrei de var, pe lîngă oxidul de calciu se obține și o cantitate însemnată de bioxid de carbon care, în cuptoarele moderne, este colectat și folosit în diferite procese chimice, de exemplu la fabricarea carbonatului de sodiu după procedeul cu amoniac.

Oxidul de calciu este o substanță albă, cu punct de topire ridicat. Cu apa reacționează energic cu formare de hidroxid de calciu. Reacția este însoțită de o puternică dezvoltare de căldură :



Încălzit cu cărbune la temperatura de 2000°C , oxidul de calciu se transformă în carbură de calciu (carbide) :

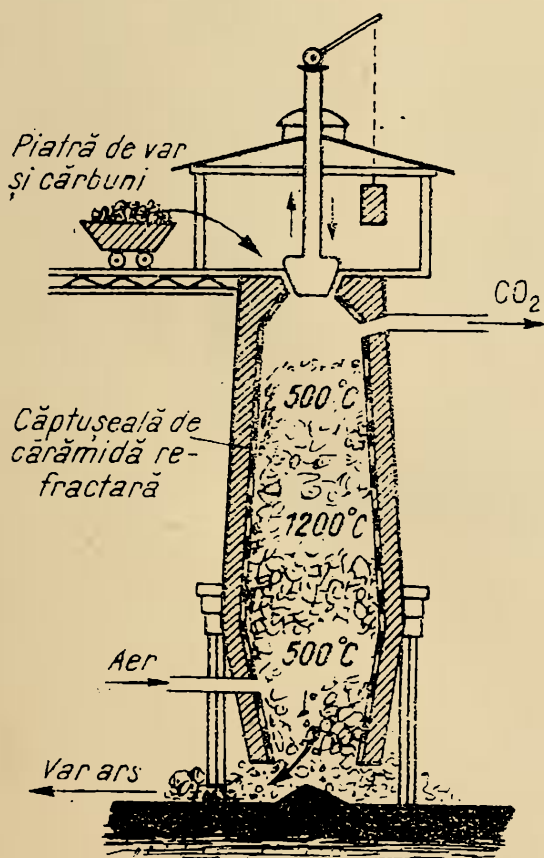
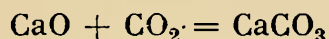


Fig. 195. Cuptor industrial pentru obținerea varului.

Oxidul de calciu, ca orice oxid bazic, reacționează cu anhidride acide și acizi. De exemplu, cu bioxidul de carbon formează carbonat de calciu :



Oxidul de calciu are diferite întrebuințări : pentru uscarea gazelor (fiind foarte avid de apă), la purificarea gazului de iluminat (deoarece absoarbe bioxidul de carbon și alte impurități din gaz), apoi în metalurgie (drept căptușeală de cuptoare cum și ca adaos la minereuri, în timpul topirii, în vederea extragerii metalelor), în industria sticlei, în industria îngrășămintelor și, în special, la prepararea hidroxidului de calciu.

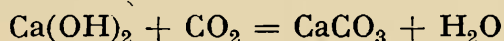
Hidroxidul de calciu, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se obține prin combinarea oxidului de calciu cu apă. Trecerea oxidului de calciu în hidroxid de calciu, sub acțiunea apei, este cunoscută sub numele de *stingerea varului*, iar hidroxidul de calciu rezultat astfel se numește *var stins*.

Dacă se tratează mai departe hidroxidul de calciu cu apă se obține *laptele de var*. Acesta este format din hidroxid de calciu, parte în soluție și parte în suspensie în apă, solubilitatea hidroxidului de calciu în apă fiind foarte mică (solubilitatea la 20°C este 0,129 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /1 000 g H_2O).

Lăsat mai mult timp în repaus, hidroxidul de calciu care era în suspensie (nedizolvat) se depune la fundul vasului și deasupra rămîne o soluție limpede de hidroxid de calciu, *apa de var*. Aceasta are caracter puternic bazic.

Hidroxidul de calciu se combină cu zaharoza și formează *zaharați*; aceștia pot conține 1 — 6 molecule de CaO la o moleculă de zaharoză.

O reacție caracteristică a hidroxidului de calciu este reacția cu bioxidul de carbon, cînd rezultă carbonatul de calciu :



De aceea, varul stins, lăsat în aer liber, absorbînd încet bioxidul de carbon, trece în carbonat de calciu solid, adică se *carbonatează*.

Deoarece carbonatarea varului se produce cu contracție de volum, carbonatul de calciu rezultat este fărîmicios. De aceea, la folosirea varului în construcții i se adaugă o anumită cantitate de nisip. Granulele de nisip formează împreună cu varul stins o pastă uniformă, aderentă de cărămidă, care adsoarbe o parte din apa de amestec ; pe de altă parte, prin carbonatarea varului, amestecul se întărește. Amestecul care se obține astfel poartă numele de *mortar* sau *tencuială*. El servește ca material de legătură între cărămizi, cum și pentru protecția zidurilor contra intemperiilor.

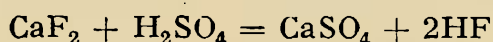
Cantități mari de hidroxid de calciu se folosesc în industria zahărului, apoi la obținerea clorurii de var, a clorurii de calciu, la prepararea sodei caustice prin caustificare. Ca lapte de var este folosit în industria tăbăcăriei (avînd proprietăți caustice, îndepărtează părul de pe pieile crude, adică este un *depilator*) și pentru distrugerea substanțelor organice intrate în putrefacție (laptele de var fiind și dezinfectant) ; în amestec cu sulfat de cupru, laptele de var este utilizat pentru stropitul viilor. Apa de var era folosită în medicină pentru comprese la arsuri și ca antidot la unele intoxicații cu acid sulfuric.

SĂRURILE CALCIULUI

Dintre sărurile de calciu, mai importante sînt: fluorura, clorura, carbonatul, sulfatul și fosfatul.

Fluorura de calciu, CaF_2 , se găsește în natură sub forma de *fluorină*. Se prepară prin neutralizarea carbonatului de calciu cu acid fluorhidric diluat. Este greu solubilă în apă, cu care formează soluții coloidale. Cu acidul fluorhidric formează o sare acidă, $\text{CaF}_2 \cdot 2\text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, care este ușor solubilă.

Prin încălzire cu acid sulfuric dezvoltă acid fluorhidric :



Fluorura de calciu este întrebuințată la gravarea sticlei și ca opacizant în industria glazurilor ceramice.

Fiind foarte rezistentă față de substanțe reducătoare, mai ales față de metale, este folosită la confecționarea creuzetelor și formelor necesare fabricării uraniului metalic destinat reactoarelor nucleare.

Clorura de calciu, CaCl_2 , se obține prin trecerea unui curent de clor peste $\text{Ca}(\text{OH})_2$, urmată de calcinarea produsului, sau ca produs secundar la fabricarea sodei caustice după procedeul cu amoniac. Foarte pură se obține prin tratarea carbonatului de calciu cu acid clorhidric.

Clorura de calciu anhidră este o masă albă, foarte higroscopică, care se topește la 780°C . Se dizolvă în apă, cu puternică degajare de căldură datorită hidratării ($\Delta H = -17,4$ kcal/mol).

Clorura de calciu formează mai mulți hidrați, dintre care cel mai stabil este hexahidratul, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cristale prismatice a căror dizolvare în apă este însoțită de o puternică scădere de temperatură. Este folosită la amestecuri răcitoare (prin amestecarea clorurii de calciu cu zăpadă, în raport de 1,44 : 1, se poate forma un eutectic cu temperatură de $-54,9^\circ\text{C}$).

În stare topită este folosită pentru obținerea electrolitică a calciului metalic. Ea se mai întrebuințează ca adaos la ciment pentru ca aceasta să poată face priză și la temperaturi scăzute, apoi pentru prepararea soluțiilor transportoare de frig în aparate de răcire sub 0°C și în radiatoare de motoare în timpul iernii. De asemenea este folosită pentru impregnarea lemnului ca ignifug și în industria textilă (în amestec cu amidon) pentru apret; sub formă de pulbere sau soluție se împrășteie pe drumurile cu mult praf pentru a menține umiditatea.

Fiind foarte higroscopică, clorura de calciu anhidră este folosită pentru deshidratarea gazelor și lichidelor. În stare pură este folosită în medicină.

Azotatul de calciu, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, rezultă prin putrezirea gunoii de grajd în prezența varului. Se prepară prin neutralizarea carbonatului sau hidroxidului de calciu cu acid azotic. Cristalizează în stare anhidră în octaedre regulate; din soluții apoase se separă sub formă hidratată, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, în prisme monoclinice, care se topesc peste 40°C în apa lor de cristalizare.

În stare anhidră, azotatul de calciu este foarte higroscopic și foarte solubil în apă și alcool. Prin calcinare trece în oxid de calciu, cu degajare de oxizi de azot.

Azotatul de calciu poate fi folosit drept îngrășământ agricol, cu adaos de var.

Carbonatul de calciu, CaCO_3 , este unul dintre compuşii cei mai răspândiți în natură, sub formă de *calcit*, *marmură*, *aragonit*, cum și sub formă de *piatră de var*, *cretă* etc.

Calcitul apare în natură cristalizat în sistemul hexagonal, în romboedre, care uneori au mărimi apreciabile. La cristalele transparente și mari se observă fenomenul de birefringență, mai ales la calcitul din Islanda („spatul de Islanda”). La 970°C , calcitul trece în altă modificare cristalină, tot din sistemul hexagonal.

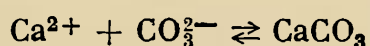
Marmura este o varietate cristalină de carbonat de calciu care se extrage din cariere, de unde se taie în blocuri. Marmura poate fi albă, cu cristale mărunte, care se aseamănă cu zahărul — de unde și numele de *marmură zaharoidă* — sau colorată în roz, galben, verde, negru, din cauza diferitelor impurități care s-au infiltrat în masa de carbonat de calciu.

Piatra de var, foarte răspândită în scoarța pământului, este formată din cristale mici de calcit. De obicei este amestecată cu alte minerale, de exemplu cu carbonat de magneziu (*dolomit*). Când este amestecată cu argilă se numește *marnă*.

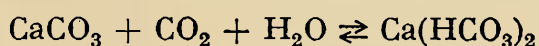
Creta este un carbonat de calciu de culoare albă, cu granulație fină și foarte fărâmicios. Ea este alcătuită din resturi de animale microscopice.

Mai sînt și alte varietăți de carbonat de calciu, formate din depunerea scoicilor și a cochiliilor unor animale inferioare, cimentate într-un ciment calcaros.

Carbonatul de calciu este componentul principal al oaselor animalelor; coaja ouălor păsărilor este alcătuită din carbonat de calciu. Carbonatul de calciu este o substanță albă, foarte greu solubilă în apă (100 g apă dizolvă 1,3 mg CaCO_3 , la 20°C). Din această cauză, dacă într-o soluție sînt prezenți ioni Ca^{2+} și CO_3^{2-} , se formează un precipitat alb, cristalin, de carbonat de calciu:



Dacă se adaugă însă bioxid de carbon, precipitatul dispare, deoarece se formează carbonat acid de calciu, care este solubil:



Reacția este reversibilă; de aceea, apele care conțin dizolvate cantități mari de carbonat acid de calciu (ape dure) nu se folosesc la alimentarea cazanelor cu abur, locomotive, turbine etc., deoarece din cauza încălzirii, carbonatul acid se descompune, bioxidul de carbon se degajă, iar carbonatul neutru se depune, formînd împreună cu alte săruri din apă *piatră de cazan*.

În natură se petrec procese similare. Apele bogate în bioxid de carbon, infiltrându-se printre rocile calcaroase, dizolvă carbonatul de calciu sub formă de carbonat acid de calciu. Când apele ajung la suprafață, bioxidul de carbon se degajă, iar carbonatul neutru se depune. Dacă acest proces are loc pe bolta unei groti, în urma evaporării unei picături de apă, carbonatul neutru de calciu se depune sub forma unui inel. Peste acesta, în urma evaporării unei alte picături de apă, se formează un alt inel și, în modul acesta, cu timpul, din depunerile repetate de carbonat de calciu se formează un con, cu vârful în jos; este o *stalactită*. Tot așa, apa care cade, depune jos, la rîndul ei, carbonatul de calciu pe care îl conține; se formează un alt con, cu vârful în sus, o *stalagmită*.

La noi în țară peștera de la Dîmbovicioara este cunoscută pentru frumoasele ei stalactite și stalagmite.

Prin calcinare, carbonatul de calciu se disociază în $\text{CaO} + \text{CO}_2$. Reacția are o importantă aplicare practică, fiind reacția de obținere a varului și a bioxidului de carbon din piatra de var.

Întrebuințările carbonatului de calciu sînt foarte diferite. Astfel se folosește în industria chimică la prepararea altor săruri de calciu, în industria zahărului pentru limpezirea zemei de sfeclă, a vinului, în industria hîrtiei și cauciucului drept material de umplură, în cosmetică drept component al multor pudre și alifii etc. În stare foarte pură se folosește în medicină. Dintre toate întrebuințările lui, cele mai importante rămîn însă fabricarea varului și cimentului pentru construcții.

Marmura, fiind un material rezistent la uzură și intemperii, este folosită la construcții de clădiri importante, monumente și pavaje; piatra de var este întrebuințată drept piatră de construcții; creta este folosită pentru scris pe tablă.

Sulfatul de calciu se găsește foarte răspîndit în natură, anhidru, CaSO_4 ca mineralul *anhidrit*, sau hidratat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ca mineralul *ghips*. Deseori se mai găsește dizolvat în apă, imprimîndu-i *duritatea permanentă* (solubilitatea sulfatului de calciu în apă este însă foarte mică: circa 200 mg în 100 g apă, la 20°C).

Ghipsul cristalizează în sistemul monoclinic, în cristale incolore, transparente, care pot cliva. Uneori, cristalele de ghips sînt prinse două cîte două, formînd macle (fig. 196).

Ghipsul cristalizat și translucid se numește *alabastru* și se aseamănă cu marmura; el are valoare ca piatră de ornamentație în construcție sau pentru confecționarea de obiecte de artă, putîndu-se lustrui și lucra foarte bine. În stare pură, cristalină, este alb, dar poate fi colorat din cauza impurităților. Spre deosebire de marmură are conductibilitate termică redusă; de aceea, la atingere nu este rece ca marmura.

Ghipsul se exploatează în mari cantități pentru a fi transformat în *ipsos*, $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (prin încălzire în cupatoare la temperatura de 180°C). Ipsosul amestecat cu apa formează un terci care se solidifică repede devenind o masă alcătuită din cristale mici de ghips:

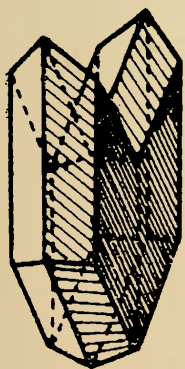
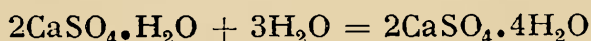
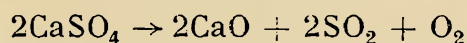


Fig. 196. Macă de ghips.

Pe această proprietate se bazează întrebuințarea ipsosului în sculptură și construcții.

Dacă încălzirea ghipsului are loc însă peste 200°C, atunci deshidratarea este completă și materialul obținut nu mai poate face priză.

Sulfatul de calciu se descompune la temperaturi peste 1 000°C în oxid de calciu, oxigen și bioxid de sulf :



Temperatura de descompunere poate fi scăzută prin adaos de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , argile, caolin, cărbuni etc. Dacă se încălzește un amestec de ghips cu argilă și cărbune la circa 1 000°C, se degajă bioxid de sulf (materie primă pentru prepararea acidului sulfuric) și rămîne un clincher (din care se prepară cimentul portland).

Ipsosul fin pulverizat are numeroase întrebuințări în construcții, pentru mulaje (mai ales în ceramică, din cauza porozității lui), ca îngrășă-minte pentru terenurile sărace în calcar, pentru prepararea unor pigmenți albi, în industria sticlei și a cimentului, la prepararea stucului (întrebuințat pentru ornamentațiile interioare ale clădirilor) etc.

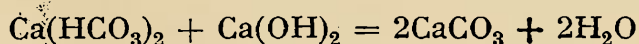
Duritatea apei. Dintre toate sărurile dizolvate în apă, carbonații, îndeosebi carbonatul de calciu, reprezintă un factor de care trebuie să se țină seamă la întrebuințările apei în industrie.

După cum este cunoscut, prezența în apă a sărurilor mai ales de calciu și de magneziu, formează duritatea apei. Carbonații acizi (de calciu, de magneziu și, uneori, de fier) dizolvați în apă, prin fierbere, se descompun; carbonații neutri rezultați, fiind insolubili, pot fi îndepărtați din apă. Conținutul în carbonați acizi reprezintă *duritatea temporară* a apei. Celelalte săruri dizolvate care nu pot fi îndepărtate prin fierbere, de exemplu sulfatii și clorurile de calciu și de magneziu, reprezintă *duritatea permanentă* a apei. Suma celor două durități (temporare și permanente) formează *duritatea totală* a apei.

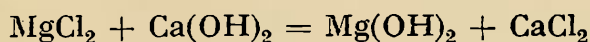
Duritatea apei se exprimă în grade de duritate, un grad de duritate reprezentînd duritatea cauzată prin dizolvarea a 10 mg CaO într-un litru de apă. (Conținutul celorlalte săruri se calculează pe baza cantității echivalente de CaO; de exemplu 10 mg CaO sînt echivalente cu 7,14 mg MgO sau cu 24,3 mg CaSO_4 .)

Duritatea apelor în natură variază în limite largi; de exemplu apa de ploaie are duritatea 0,5—15°, apa de rîu 4—14°, iar unele ape calcaroase pot avea duritatea pînă la 60°. (Apele cu o duritate peste 30° sînt considerate foarte dure.)

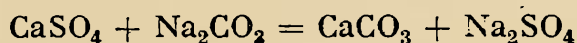
Apele dure nu fac spumă cu săpunul și formează piatră de cazan. Săpunul obișnuit este o sare de sodiu a acizilor grași; el este solubil în apă. Cînd apa este dură, din sulfatul de calciu conținut în apă și săpun rezultă o sare de calciu a acizilor grași, care este insolubilă în apă. De aceea, în tehnică, apele înainte de folosire sînt supuse unor operații de dedurizare. De obicei, dedurizarea se realizează prin metode chimice. Astfel, duritatea temporară se îndepărtează prin tratarea apei cu lapte de var; carbonatul acid de calciu trece în carbonat neutru :



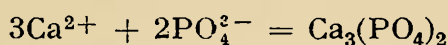
Concomitent sînt îndepărtate și sărurile de magneziu eventual prezente, ca de exemplu :



Duritatea permanentă se îndepărtează prin adăugarea de carbonat de sodiu care reacționează cu sulfatul de calciu din apă; precipită carbonatul de calciu :

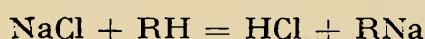
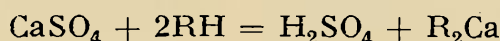


Prin tratarea apelor dure cu var și sodă, dedurizarea nu este însă completă. De aceea, pentru o dedurizare mai înaintată, se folosește fosfatul trisodic, Na_3PO_4 , care precipită sărurile de calciu și de magneziu, sub formă de fosfați greu solubili :

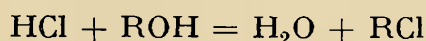
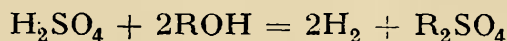


Alt procedeu de dedurizare folosește permutiții (v. „Silicații”). Deoarece sărurile de sodiu rezultate prin tratarea apelor cu permutit nu formează duritate, apele dedurizate cu permutit pot fi folosite pentru cazane de abur.

În ultimul timp, pentru dedurizarea apelor industriale se folosesc rășini sintetice, *schimbătoare de ioni*. Asemenea rășini pot fi *cationiți*, adică schimbătoare de cationi :



sau *anioniți*, adică schimbătoare de anioni :



în care R reprezintă scheletul rășinii sintetice de care se leagă ionii (cationi sau anioni).

Pentru obținerea unei ape pure, complet demineralizate, apa se tratează mai întâi cu un cationit (H^+) ; aciditatea formată este apoi îndepărtată din apă prin tratarea acesteia cu un anionit (OH^-) conform reacțiilor de mai sus.

STRONȚIUL, Sr

Stronțitul este mai puțin răspândit în natură decât celelalte metale alcalino-pămîntoase ; de multe ori însoțește calciul în carbonați. Mineralele principale de stronțiu sînt : *stronțianitul* (carbonat de stronțiu, SrCO_3) și *celestina* (sulfat de stronțiu, SrSO_4).

Stronțitul se poate obține similar calciului prin electroliza unei topituri de clorură de stronțiu și clorură de potasiu.

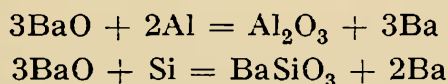
Este un metal de culoare argintie, destul de activ ; la aer se aprinde de la sine și arde cu flacără roșie. În contact cu apa dezvoltă hidrogen.

Oxidul de stronțiu, SrO , se obține prin descompunerea termică peste 1100°C , a carbonatului sau azotatului de stronțiu sau prin deshidratarea hidroxidului de stronțiu la 700°C . Se dizolvă foarte ușor în apă cu dezvoltare de căldură, transformîndu-se în hidroxid de stronțiu, $\text{Sr}(\text{OH})_2$. Acesta este o bază tare. Cu apă formează hidrați, ca de exemplu $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Sărurile de stronțiu sînt asemănătoare sărurilor de calciu. Astfel, carbonatul de stronțiu, SrCO_3 , și sulfatul de stronțiu, SrSO_4 , sînt insolubile în apă. Se întrebuintează la prepararea artificilor și a amestecurilor pentru focuri bengale (colorează flacăra în roșu), mai ales azotatul de stronțiu $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

BARIUL, Ba

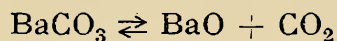
Bariul este răspândit în natură în special sub formă de *baritină* (sulfat de bariu, BaSO_4) și de *witerit* (carbonat de bariu, BaCO_3). Se obține prin reducerea oxidului de bariu cu aluminiu sau siliciu, la 1200°C , în vid :



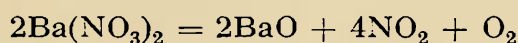
Bariul este un metal alb, moale ca plumbul și foarte activ ; se oxidează repede la aer și reacționează ușor cu apa, cu degajare de hidrogen. Se combină cu multe elemente.

Bariul se întrebuințează ca adaos la aliajul de plumb pentru lagăre.

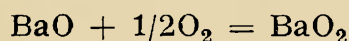
Oxidul de bariu, BaO , se obține prin calcinarea la 1400°C a carbonatului de bariu :



(în prezență de cărbune, pentru a reduce anhidrida carbonică formată și a deplasa astfel echilibrul) sau prin descompunerea azotatului de bariu :



Este o pulbere albă, care se combină cu apa cu dezvoltare de căldură ($\Delta H = -17,3$ kcal/mol) și formează hidroxidul de bariu. Încălzit în aer trece în peroxid de bariu :



Oxidul de bariu este folosit ca deshidratant pentru gaze, apoi în ceramică și la rafinarea zahărului.

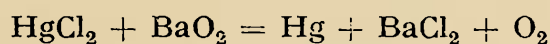
Hidroxidul de bariu, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, este o pulbere albă, solubilă în apă (la 20°C , solubilitatea este 38 g/100 g H_2O) ; solubilitatea lui crește mult cu temperatura. Soluția are reacție puternic bazică. În laborator, soluția saturată de hidroxid de bariu, numită și *apa de barită*, este un reactiv curent, mai ales pentru bioxidul de carbon, cu care formează un precipitat alb de carbonat de bariu, BaCO_3 . Din soluția apoasă, hidroxidul de bariu cristalizează sub formă de hidrat, de exemplu $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Peroxidul de bariu, BaO_2 , se obține prin trecerea unui curent de aer uscat, fără bioxid de carbon, la $500-600^\circ\text{C}$ și 2 at, peste oxid de bariu :

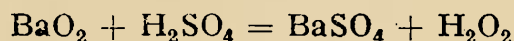


Reacția este reversibilă.

Peroxidul de bariu este o pulbere albă, insolubilă în apă și alcool. Poate fi oxidant și reducător ; astfel, poate oxida sărurile feroase la săruri ferice, dar poate reduce unele săruri de metale grele pînă la metal :



Fiind o sare a apei oxigenate, peroxidul de bariu este folosit pentru prepararea acestuia :

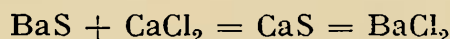
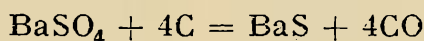


Se mai utilizează la înălbirea textilelor, paielor, uleiurilor, grăsimilor, ca decolorant în industria sticlăriei și ca dezinfectant. Amestecat cu pulbere de magneziu este folosit ca amorsă pentru aprinderea termitului în aluminotermie.

Clorura de bariu, BaCl_2 , se obține prin tratarea carbonatului de bariu cu acid clorhidric :



Industrial, se prepară prin reducerea sulfatului de bariu cu cărbune, urmată de reacția între sulfura de bariu și clorura de calciu :

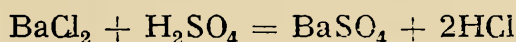


Este o masă albă, ușor solubilă în apă. Din soluție cristalizează ca dihidrat, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, în tablete rombice. Este foarte otrăvitoare (o cantitate de 0,1 g la 1 kg din greutatea corpului omului, introdusă în stomac, este mortală).

Clorura de bariu se întrebuințează la prepararea altor săruri de bariu, în special a sulfatului de bariu, ca otravă pentru șobolani etc.

Sulfatul de bariu, BaSO_4 , se găsește în natură ca mineralul *baritină*, uneori în cristale rombice, alteori sub formă de agregate fibroase, granulare sau pămîntoase. Este materia primă pentru aproape toate combinațiile bariului.

Sulfatul de bariu pur se obține prin tratarea clorurii de bariu cu acid sulfuric :



Întrucît sulfatul de bariu precipită ori de cîte ori sînt prezenți ioni Ba^{2+} și SO_4^{2-} , reacția de formare a BaSO_4 folosește la identificarea acestor ioni.

Sulfatul de bariu este o substanță cristalină, de culoare albă, insolubilă în apă (la 18°C , se dizolvă 0,22 mg BaSO_4 în 100 g apă).

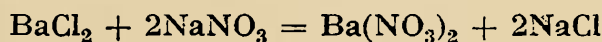
Sulfatul de bariu este opac pentru razele X ; de aceea se întrebuințează în medicină (la radioscopie). Nefiind solubil, nu este toxic.

Din cauza stabilității lui față de aer și temperatură, sulfatul de bariu este folosit ca pigment alb în vopsitorie, ca material de umplutură pentru cauciuc și linoleum, la fabricarea unor calități de hîrtie etc. Avînd densitate mare, este întrebuințat la îngreunarea noroaielor de foraj la sonde petroliere.

Azotatul de bariu, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, se prepară prin tratarea carbonatului de bariu cu acid azotic :



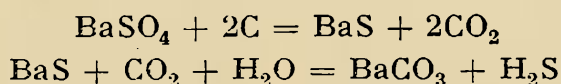
sau prin reacția de dublu schimb între clorură de bariu și azotat de sodiu :



Este o substanță cristalină puțin solubilă în apă și insolubilă în alcool. Prin încălzire pierde oxigen trecînd în azotit și apoi în oxid de bariu. Este folosită în pirotehnie deoarece colorează flacăra în verde.

Carbonatul de bariu, BaCO_3 , se găsește în natură ca mineralul *witherit*, cristalizat în sistemul rombic, izomorf cu aragonitul și stronțianitul.

În industrie se prepară prin reducerea sulfatului de bariu cu cărbune, la $600-800^\circ\text{C}$, și tratarea soluției apoase de sulfură de bariu cu bioxid de carbon :



În apă este puțin solubil, soluția apoasă avînd reacție bazică datorită hidrolizei.

Carbonatul de bariu se descompune la temperatură cu mult mai ridicată decît carbonații de calciu și de stronțiu (peste 1400°C). Este întrebuințat la fabricarea sticlelor greu fuzibile și a emailurilor pentru ceramică.

RADIUL, Ra

Radiul se găsește în mineralele de uraniu, cum este *pechblendă* (v. „Uraniul”), în care există într-o concentrație medie de 0,14 g Ra la tona de minereu. Extragerea lui este anevoioasă, întrucît necesită multe operații : acumularea radiului, împreună cu bariul, în reziduurile de pechblendă, sub formă de sulfati insolubili, trecerea acestora în carbonați și apoi cloruri, care după aceea sînt supuse unor cristalizări fracționate.

Radiul are aspectul și proprietățile metalelor alcalino-pămîntoase. Este un metal alb-strălucitor, care se topește la 700°C . Expus la aer se înnegrește din cauza formării unei nitruri. Descompune apa la rece dînd un hidroxid solubil ; se combină direct cu multe elemente. Carbonatul și sulfatul de radiu sînt insolubili.

Sărurile volatile ale radiului colorează flacăra în carmin.

Spre deosebire de combinațiile metalelor alcalino-pămîntoase, combinațiile radiului sînt luminescente ; ele emit o lumină albastră. Aceasta se datorește radiului și produselor lui de dezintegrare, în primul rînd, a heliului :



Ca efecte chimice ale radioactivității trebuie menționate transformarea apei în apă oxigenată, transformarea oxigenului în ozon, a fosforului alb în fosfor roșu, înnegrirea hîrtiei fotografice, îngălbenirea cuarțului, colorarea în violet a ametistului incolor etc.

Radiul este folosit în industrie ca sursă de radiații α și γ ; apoi în medicină, în cercetarea științifică, la prepararea altor radioelemente etc.

GRUPA I PRINCIPALĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

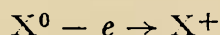
Grupa I principală a sistemului periodic cuprinde elementele *litiu*, Li, *sodiu*, Na, *potasiu*, K, *rubidiu*, Rb, și *cesiu*, Cs, cum și elementul radioactiv *franciu*, Fr. Ea se mai numește și *grupa metalelor alcaline*, deoarece hidroxizii reprezentanților principali ai grupei sînt cunoscuți sub numele de *alcalii*.

Atomii elementelor din această grupă conțin un singur electron pe învelișul electronic exterior :

$$\frac{|\uparrow|}{ns^1}$$

de unde rezultă și numărul de oxidare unu, caracteristic grupei. Stratul electronic anterior este format din opt electroni, s^2p^6 (cu excepția litiului, la care este format din doi electroni, s^2), strat de gaz rar.

Ca urmare a așezării lor în sistemul periodic, imediat după gazele rare, elementele din această grupă au tendință accentuată ca prin cedarea unicului lor electron exterior :



să dobîndească configurația electronică a acestora.

Energia de ionizare pentru acest electron este foarte mică, spre deosebire de energia ce ar trebui aplicată pentru a ioniza un al doilea electron¹).

¹) De exemplu, în cazul litiului, energia de ionizare pentru :



este 123,8 kcal/atom-gram, pe cînd energia de ionizare pentru :



ar trebui să fie 1 736,86 kcal/atom-gram.

Aceasta se datorește faptului că la metalele alcaline sarcina, nucleară din atom este oarecum ecranată de stratul electronic de gaz rar, astfel încît electronul exterior este numai slab legat. Legătura este cu atît mai slabă, cu cît numărul cuantic principal este mai mare. Așa se explică caracterul puternic electropozitiv al metalelor alcaline și accentuarea acestui caracter de la litiu la cesiu. Totodată se înțelege de ce la metalele alcaline razele atomice sînt foarte mari, spre deosebire de razele ionice (de exemplu, la litiu, raza atomică are 1,55Å, pe cînd raza ionică are 0,70 Å).

Metalele alcaline manifestă cea mai mare tendință de ionizare dintre toate elementele din sistemul periodic. (Numai halogenii manifestă o afinitate pentru electron așa de accentuată, însă pentru a forma anioni.)

Din cauza existenței unui electron necuplat în stratul electronic exterior, elementele grupei I principale ar trebui în principiu să formeze și covalențe. Se cunosc unele combinații organice ale metalelor alcaline (de exemplu alchilii de metale alcaline), unde acestea sînt legate covalent. În general, însă, tendința de a ceda electronul exterior este predominantă față de tendința de a-și mări numărul de electroni exteriori.

Tabela 41

Caracteristicile elementelor din grupa I principală a sistemului periodic

Caracteristici	Litiu Li	Sodiu Na	Potasiu K	Rubidiu Rb	Cesiu Cs	Franciu Fr
Numărul atomic	3	11	19	37	55	87
Configurația electronică exterioară	2s ¹	3s ¹	4s ¹	5s ¹	6s ¹	7s ¹
Masa atomică	6,939	22,989	39,102	85,47	132,90	[223]
Densitatea (s), g/cm ³	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90	—
Punctul de topire, °C	108,5	97,8	63,7	38,9	28,7	—
Punctul de fierbere, °C	1 330	892	760	688	690	[27]
Potențial de ionizare, eV	5,39	5,14	5,34	4,18	3,89	—
Electronegativitatea (Pauling)	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7
Raza de covalență, Å	1,34	1,54	1,96	2,06	2,18	—
Raza ionică (pt. X ⁺), Å	0,70	1,00	1,33	1,52	1,70	1,90

Observație. Energiile de ionizare pot fi exprimate și în kcal/mol, valorile respective obținându-se prin înmulțirea valorilor potențialului de ionizare exprimat în eV, cu factorul de conversie : 23,053.

Proprietățile fizice ale metalelor alcaline sînt arătate în tabela 41.

Se observă că la metalele alcaline, variația proprietăților este în strictă concordanță cu prevederile pe baza configurației electronice și ale sarcinilor nucleare ale atomilor componenți. Astfel, pe măsura așezării electronilor pe nivele de energie din ce în ce mai înalte se observă creșterea dimensiunii atomice cu creșterea numărului atomic. Aceasta se reflectă în valorile volumelor și razelor atomice și deci și în razele ionilor în cristale.

Toate aceste metale sînt moi, astfel încît se pot tăia cu cuțitul; suprafața lor în tăietură proaspătă are luciu argintiu (afară de cesiu, care este galben ca aurul). Se remarcă densitatea mică și punctele de topire și de fierbere foarte scăzute.

Metalele alcaline în stare de vapori sînt monoatomice. Cercetări recente au stabilit însă că, mai ales la metalele alcaline ușoare, se produce și o asociație de atomi cu formare de molecule biatomice. De exemplu, la vaporii de sodiu, proporția de molecule asociate este de circa 17%, iar la litiu chiar 28%.

Vaporii metalelor alcaline sînt colorați; cei de sodiu în purpuriu, cei de potasiu în albastru-verzui, cei de rubidiu în verde-albăstrui etc. Colorații similare au și soluțiile coloidale obținute prin dispersia electrică a metalelor într-un dizolvant organic, ca de exemplu eter etilic.

Un metal alcalin sau o sare a lui mai volatilă, introdusă într-o flacără, o colorează caracteristic, și anume: litiul în roșu-carmin, sodiul în galben, potasiul în violet, rubidiul în roșu închis și cesiul în albastru. Dacă flacăra se cercetează cu un spectroscop, se observă linii a căror poziție este caracteristică fiecărui metal alcalin.

Studii cu spectrograful de masă au arătat că sodiul și cesiul sînt elemente unitare, pe cînd celelalte sînt formate din mai mulți izotopi. Dintre cei trei izotopi ai potasiului cu masele atomice 39, 40 și 41, care se găsesc în proporțiile 93,260 : 0,0119 : 6,729, izotopul ^{40}K este radioactiv (cu perioadă de înjumătățire $1,18 \cdot 10^9$ ani); prin dezintegrarea radioactivă a potasiului rezultă argon, ^{40}Ar .

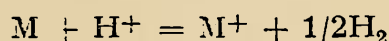
Rubidiul are de asemenea un izotop radioactiv, și anume ^{87}Rb , care se găsește amestecat cu ^{85}Rb , în proporție de 27,85%. Timpul lui de înjumătățire este $4,6 \cdot 10^{10}$ ani. Prin emisie de particule β , izotopul ^{87}Rb trece în izotopul stabil de stronțiu, ^{87}Sr .

De la franciu se cunosc opt izotopi, toți instabili.

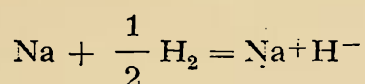
Metalele alcaline sînt foarte reactive din punct de vedere chimic, din care cauză nu se găsesc libere în natură.

Litiul, primul element din grupă, în comportarea lui se aseamănă mai mult cu metalele alcalino-pămîntoase decît cu omologii lui din grupă. Și sodiul, al doilea element din grupă, prezintă o comportare mai deosebită față de celelalte elemente din grupă, însă nu atît de evidentă ca în cazul litiului. La al treilea element al grupei, potasiul, începe să se manifeste accentuat caracterul grupei. Grupa I principală este un exemplu pentru regula valabilă pentru tot sistemul periodic, și anume că abia la al doilea sau al treilea element din grupa principală se manifestă pregnant caracterul grupei; primul element din grupă, prin comportarea lui, se apropie deseori de elementele grupei principale care urmează în sistem, iar al doilea element din grupă are uneori proprietăți comune cu grupa secundară respectivă.

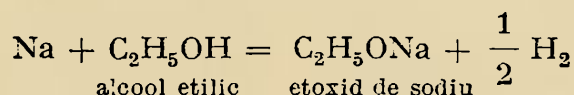
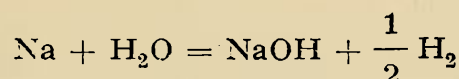
Elementele grupei I principale avînd potențiale de ionizare foarte mici, sînt așezate la începutul seriei tensiunilor electrochimice. Ele reacționează cu deosebită ușurință cu ionii de hidrogen, în sensul că aceștia pot scoate electronul din atomul metalului alcalin:



Dacă se trece hidrogen peste un metal alcalin ușor încălzit, rezultă o hidrură (în care hidrogenul este componentul electronegativ) :



Metalele alcaline descompun energic apa sau alcoolul, cu eliberare de hidrogen :

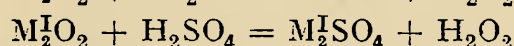
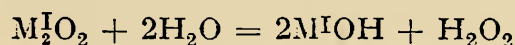


Reactivitatea crește o dată cu creșterea masei atomice a elementului. Astfel, pe cînd sodiul reacționează cu apa atît de energic, încît căldura de reacție dezvoltată topește metalul, fără însă să se producă aprinderea hidrogenului, la potasiu reacția este atît de violentă încît hidrogenul dezvoltat se aprinde.

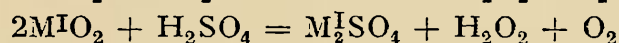
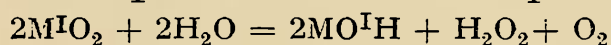
Ținute în aer umed, metalele alcaline se acoperă cu o crustă de hidroxid, din care cauză se păstrează sub petrol.

Prin ușoară încălzire în aer (sau oxigen) metalele alcaline se aprind și ard formînd *peroxizi*, $\text{M}_2^{\text{I}}\text{O}_2$ (de exemplu Na_2O_2) și *hiperoxizi*, $\text{M}^{\text{I}}\text{O}_2$ (de exemplu KO_2 , RbO_2), afară de litium, care formează un oxid normal, Li_2O . Oxizii normali ai metalelor alcaline, cu excepția oxidului de litium, se obțin numai indirect; sînt substanțe solide, culoarea lor variînd de la alb (Li_2O) la portocaliu (Cs_2O).

Peroxizii, prin tratare cu apă sau cu acizi se descompun cu formare de apă oxigenată :



pe cînd hiperoxizii se descompun cu formare de apă oxigenată și oxigen :



Hidroxizii metalelor alcaline sînt substanțe incolor, foarte solubile în apă, dizolvarea fiind însoțită de o puternică degajare de căldură. Ele sînt baze tari; caracterul bazic crește de la hidroxidul de litium la hidroxidul de cesiu (care este cea mai tare bază). În stare topită, hidroxizii alcalini atacă sticla și porțelanul, chiar platina.

Metalele alcaline reacționează cu halogenii formînd săruri tipice. Și aici se observă intensificarea energiei de combinare o dată cu creșterea masei atomice a metalului alcalin. De exemplu, sodiul reacționează liniștit cu bromul, pe cînd potasiul, în contact cu bromul, produce explozie.

Sărurile metalelor alcaline sînt incolor și aproape toate ușor solubile în apă (doar sărurile de litium sînt mai greu solubile). Ele cristalizează din soluție, de multe ori sub formă de hidrați cristalini. Sărurile metalelor alcaline cu acizi slabi în soluție au reacție puternic bazică (din cauza hidrolizei).

LITIUL, Li

Litiul se găsește foarte puțin răspândit în natură. În cantități mici însoțește potasiul și sodiul în unele roci, cum sînt *trifilinul*, un fosfat de litiu-sodiu-fier-mangan $(\text{Li}, \text{Na})(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4$, *spodumenul*, un silicat de litiu și aluminiu, $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, cum și unele izvoare de ape minerale. De asemenea se găsește și în câteva plante, ca de exemplu în tutun.

Litiul se obține prin electroliza clorurii de litiu topite, căreia i se adaugă și clorură de potasiu ca fondant.

Este un metal moale și atît de ușor, încît plutește și pe petrol; are cea mai mică densitate dintre metale (0,534).

Litiul descompune apa; în aer se aprinde formînd oxidul de litiu, Li_2O . Încălzit în atmosferă de hidrogen formează hidrura de litiu, LiH , care este cea mai stabilă dintre hidrurile metalelor alcaline. Litiul este singurul metal alcalin care se combină direct cu azotul la rece formînd nitrura, Li_3N ; de asemenea se combină direct cu carbonul, formînd carbura, LiC_2 . Cu siliciul se combină la cald și rezultă siliciura, Li_6Si_2 .

Litiul este folosit pentru aliaje de lagăre (împreună cu sodiul și calciul); *skleronul* este un aliaj de aluminiu cu zinc și cupru, cum și cu cantități mici de fier, siliciu și litiu, care are proprietăți similare duraluminiului. De asemenea se mai folosește ca dezoxidant pentru cupru. În ultimul timp, litiul se întrebuintează pentru prepararea tritiului, ^3H .

Sărurile litiului se deosebesc în oarecare măsură de sărurile celorlalte metale alcaline; sînt mai greu solubile în apă și foarte solubile în dizolvanți neapoși în care, de asemenea, sînt dissociate în ioni.

Ionii de litiu manifestă o mare tendință de hidratare și, de aceea, sărurile cristalizează sub formă de hidrați.

Dintre sărurile de litiu, mai importante sînt carbonatul, din care se prepară de obicei și alte săruri, apoi clorura, sulfatul etc.

Litiul formează și un număr considerabil de compuși organici, cum sînt compușii de alchil-litiu, ca de exemplu metil-litiu, etil-litiu etc. Aceștia, în privința proprietăților lor se aseamănă cu compușii de magneziu corespunzători și de aceea sînt folosiți în sinteze organice. Se cunosc și săruri ale acizilor organici ale litiului, ca de exemplu citratul sau salicilatul, care sînt folosite ca medicamente.

SODIUL, Na

Răspîndire în natură. Din cauza ractivității lui accentuate, sodiul nu se găsește în stare liberă în natură. În stare combinată este însă foarte răspândit, mai ales sub formă de *feldspati*, ca de exemplu *oligoclazul*, $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$.

Cantități enorme de sodiu există sub formă de clorură de sodiu atît în apa mărilor, cît și în pămînt, unde formează zăcămintele de sare *gemă*.

Unul din cele mai bogate zăcămintele de sare gemă din lume se găsește la Wieliczka (Galiția). Țara noastră are imense zăcămintele de clorură de sodiu la : Slănic, Tg. Ocna, Praid, Ocna Mureșului, Sovata, Ocnele Mari etc. ; alături de țiței și gazele naturale, sarea constituie una din marile bogății ale țării, ceea ce a permis dezvoltarea unei puternice industrii chimice bazate pe clorură de sodiu.

Alte combinații de sodiu existente în natură sînt *salpetrul de Chili* (azotatul de sodiu, NaNO_3), sulfatul de sodiu, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ etc.

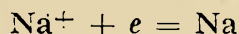
Preparare. Sodiul se prepară prin electroliza topiturii de hidroxid sau de clorură de sodiu.

Pentru electroliza hidroxidului se folosește un vas de oțel cu fund conic (fig. 197) în care este introdusă o bară de oțel drept catod ; anodul este format dintr-un cilindru de oțel, care înconjură catodul. Între electrozi există un alt cilindru de oțel, prevăzut la partea inferioară cu o sită, care desparte spațiul anodic de cel catodic.

Celula este încălzită la 330°C , cînd hidroxidul de sodiu se topește. Prin trecerea curentului electric prin topitură, ionii de sodiu rezultați :

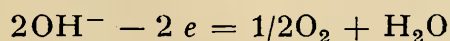


migrează spre catod, unde se descarcă :



Astfel, la catod se adună sodiul metalic, care se ridică la suprafață, de unde poate fi cules.

Ca urmare a descărcării ionilor OH^- , la anod se dezvoltă oxigen și apă (sub formă de vapori) :



Deși procesul de fabricație a sodiului metalic din hidroxid de sodiu este mai simplu din cauza punctului de topire scăzut al hidroxidului, se preferă obținerea lui din clorură de sodiu (materie primă ieftină). Ca fondant se adaugă clorură de calciu. Amestecul de clorură de sodiu și clorură de calciu este încălzit într-o celulă electrolitică la circa 600°C . Sodiul metalic depus la catod trece printr-o conductă și curge într-un colector (fig. 198).

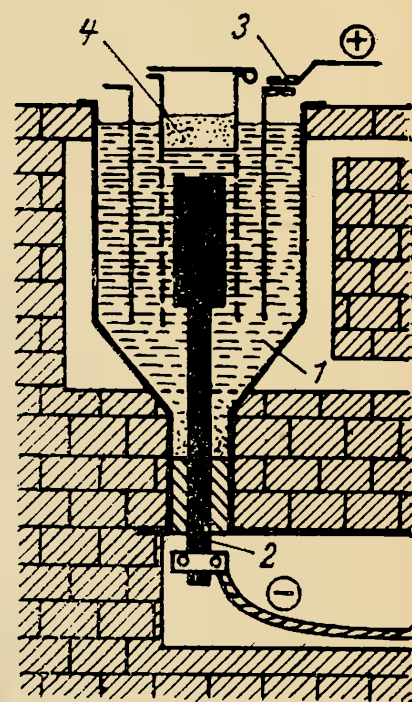


Fig. 197. Celulă pentru electroliza hidroxidului de sodiu topit :

1 - celulă ; 2 - catod ; 3 - anod ; 4 - cilindru despărțitor.

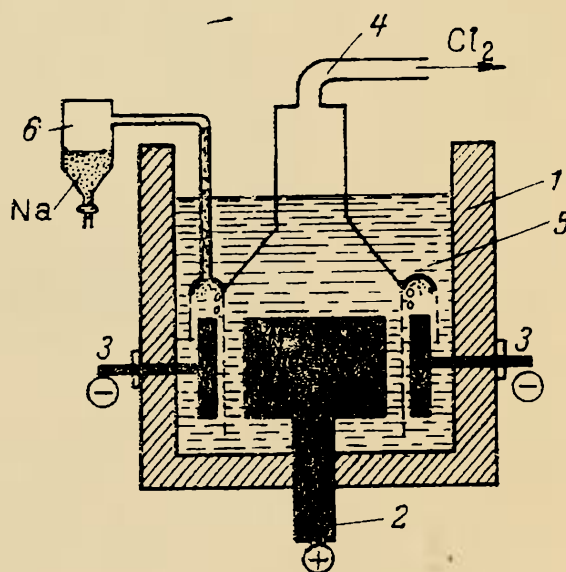


Fig. 198. Celulă pentru electroliza clorurii de sodiu topite :

1 - celulă ; 2 - anod de grafit ; 3 - catodi de oțel ; 4 - dispozitiv pentru colectarea clorului ; 5 - clorură de sodiu topită ; 6 - colector de sodiu metalic.

Clorul rezultat concomitent este captat la anod cu un dispozitiv special. Topitura de cloruri are la suprafață un strat solid de sare care o apără de oxidarea aerului și de pierderi de căldură.

Proprietăți. Sodiul este un metal moale mai ușor decât apa și cu bună conductibilitate electrică. În tăietură proaspătă are luciu puternic, care însă dispare imediat la aer, deoarece sodiul se oxidează ușor. Încălzit în aer se aprinde și arde cu flacără galbenă; rezultă peroxid de sodiu, Na_2O_2 (amestecat cu oxid de sodiu, Na_2O).

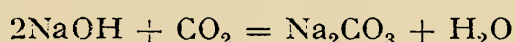
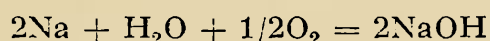
Sodiul se combină energic cu clorul formînd clorura de sodiu, NaCl . De asemenea se combină cu bromul, iodul, sulful etc. Cu mercurul formează amalgamul de sodiu.

Sodiul înlocuiește hidrogenul și metalele în combinațiile lor. Se reamintește reacția violentă care are loc între sodiu și apă :



Cu alcool metilic sau alcool etilic formează un alcoxid (metoxidul, respectiv etoxidul) de sodiu.

La aer, în prezența umidității și a bioxidului de carbon din atmosferă, sodiul trece în carbonat de sodiu :



Din cauza reactivității lui față de oxigen și apă, sodiul se păstrează sub petrol sau ulei de parafină (pentru a nu fi în contact cu aerul umed).

Dacă se trece un curent de amoniac peste sodiu topit rezultă amidura de sodiu :



o combinație ionică în care sodiul este componentul electropozitiv, $\text{Na}^+[\text{NH}_2]^-$

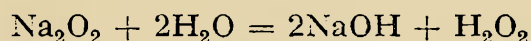
Întrebuințări. Sodiul are întrebuințări din ce în ce mai numeroase. Astfel, folosește ca materie primă pentru fabricarea peroxidului de sodiu, a amidurii de sodiu, a cianurii de sodiu, ca reducător în multe reacții organice, în sinteze organice, la fabricarea tetraetil plumbului, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, în lămpi electrice speciale cu vapori de sodiu, în compoziția unor aliaje de plumb (aliaje antifricțiune) etc.

COMBINAȚIILE SODIULUI

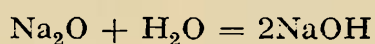
COMBINAȚIILE SODIULUI CU OXIGENUL

Sodiul formează cu oxigenul două combinații: oxidul obișnuit, Na_2O , și peroxidul de sodiu, Na_2O_2 , produsul de ardere directă a sodiului în curent de oxigen.

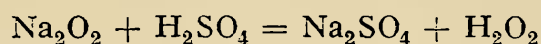
Peroxidul de sodiu. Na_2O_2 este o pulbere de culoare galbenă deschisă, care în contact cu substanțele oxidabile — cum sînt cărbunii, paie, rumegușul de lemn — reacționează cu violență (aprinderea este însoțită de explozie). Sulful se aprinde în contact cu peroxidul de sodiu. Peroxidul de sodiu reacționează cu apa, cu dezvoltare de căldură, formînd un hidrat $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; în soluție diluată rezultă hidroxid de sodiu și apă oxigenată :



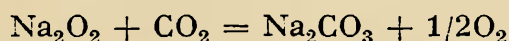
spre deosebire de oxidul de sodiu, care cu apa formează numai hidroxid de sodiu :



Peroxidul de sodiu, ca sare a apei oxigenate, cînd este tratat cu un acid se descompune cu formare de apă oxigenată :



Cu bioxidul de carbon formează carbonat de sodiu și oxigen :

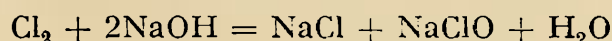


Pe aceste reacții se bazează folosirea peroxidului de sodiu pentru îmborsărire aerului în încăperi închise, de exemplu în submarine și la măștile scafandrilor. Peroxidul de sodiu se mai folosește ca dezinfectant, germicid, antiseptic, decolorant (pentru textile, uleiuri și altele), la prepararea săpunurilor medicinale, ca reactiv de laborator etc.

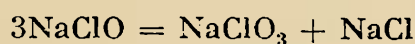
Hidroxidul de sodiu, NaOH, se poate obține direct din reacția între sodiu și apă. *Industrial*, se prepară prin diferite procedee dintre care cel mai răspîndit este *electroliza unei soluții de clorură de sodiu*. La anod se dezvoltă clor, iar la catod se dezvoltă hidrogen, concomitent cu formarea de hidroxid alcalin (v. „Noțiuni de Electrochimie”).

Procesul se poate urmări folosind un vas cu soluție de clorură de sodiu în care se introduc capetele a două sîrme legate la o sursă de curent electric continuu. Dacă în soluție se adaugă cîteva picături de soluție de fenolftaleină (indicator), se observă cum împrejurul sîrmei legate de polul negativ soluția se înroșește, dovedind prezența hidroxidului alcalin.

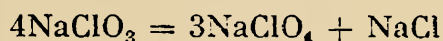
Este important ca hidroxidul de sodiu din jurul catodului să nu ajungă în contact cu clorul dezvoltat la anod, deoarece aceste substanțe pot reacționa între ele; în acest caz se formează hipoclorit de sodiu, NaClO :



sau, la temperaturi mai înalte, clorat de sodiu, NaClO_3 :



și chiar perclorat de sodiu, NaClO_4 :



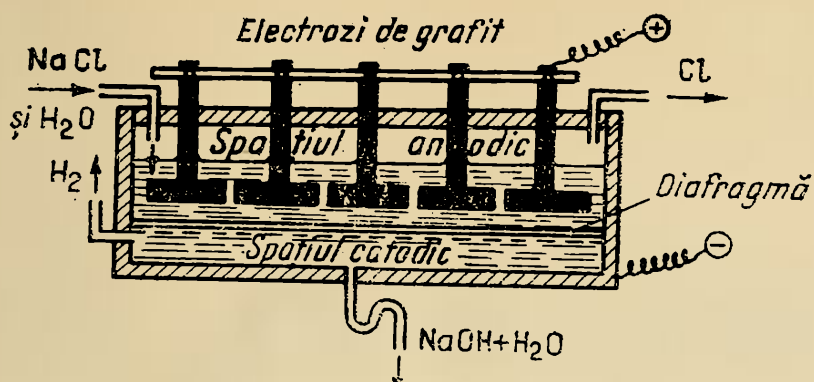
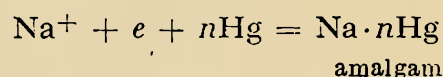


Fig. 199. Celulă cu diafragmă orizontală pentru electroliza clorurii de sodiu.

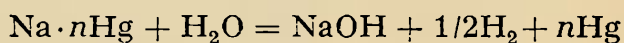
xid de sodiu cu clor, dar cu o foarte mică rezistență pentru trecerea curentului electric. Diafragmele pot fi așezate orizontal sau vertical (fig. 199).

Vasul de oțel formează catodul. Prin capacul celulei străbat mai mulți electrozi de grafit; ei formează anodul. Clorul rezultat prin electroliză este aspirat prin conducta prevăzută în capacul celulei și deci nu poate trece în soluția de hidroxid de sodiu care se formează sub diafragmă.

Procedeul cu catod de mercur se deosebește de procedeul cu diafragmă prin faptul că drept catod se folosește mercur. În acest caz, ionii Na^+ se descarcă pe mercur (deoarece față de mercur, tensiunea de descărcare a ionilor Na^+ este mai mică decât aceea a ionilor H^+); concomitent se formează și clorul, care este aspirat. Sodiul separat formează cu mercurul amalgamul de sodiu (în celula electrolitică):



care în contact cu apa, se descompune cu formare de hidroxid de sodiu, hidrogen și mercur (în dezamalgator sau pilă):



Hidrogenul este aspirat, iar mercurul reîntră în circuitul fabricației.

În fig. 200 se arată schema tipului de celulă electrolitică utilizată și la noi în țară.

Hidroxidul de sodiu obținut prin acest procedeu este mult mai pur și nu mai conține clorură de sodiu (ca la procedeul cu diafragmă).

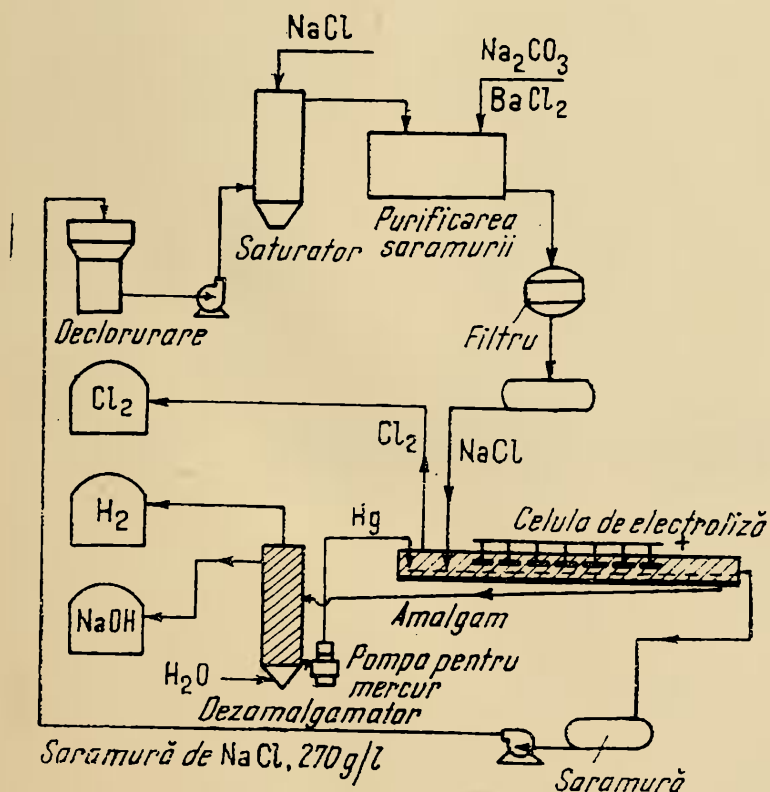
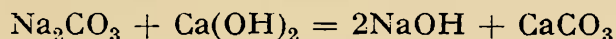


Fig. 200. Schema electrolizei clorurii de sodiu cu catod de mercur.

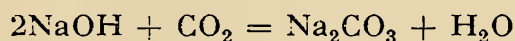
Hidroxidul de sodiu se mai obține prin tratarea unei soluții de carbonat de sodiu cu hidroxid de calciu :



Deoarece în acest proces soluția slab alcalină a carbonatului de sodiu devine puternic caustică din cauza formării hidroxidului de sodiu, reacția se numește *caustificarea sodei*. Reacția de caustificare este favorizată de temperatură înaltă și de agitare energetică.

Hidroxidul de sodiu este o masă cristalină albă, opacă și foarte higroscopică. Se topește la 328°C. Este foarte solubil în apă, solubilitatea crescând cu temperatura (la 20°C, în 100 g apă se dizolvă 109 g NaOH, iar la 100°C, se dizolvă 342 g NaOH). Dizolvarea în apă este însoțită de dezvoltare de căldură din cauza formării unor hidrați (căldura de dizolvare este de circa 10 kcal/mol). Hidroxidul de sodiu este solubil și în alcool metilic sau alcool etilic.

Ținut la aer, hidroxidul de sodiu formează cu bioxidul de carbon din aer carbonat de sodiu, adică se *carbonatează* :



Hidroxidul de sodiu atacă puternic pielea și carnea, de unde numele de *sodă caustică*. El are toate proprietățile unei baze tari. În stare topită atacă sticla; chiar platina este atacată în contact cu oxigenul din aer.

Hidroxidul de sodiu se întrebuințează în industria săpunurilor (la saponificarea grăsimilor), în industria țiteiului (pentru neutralizarea acidului sulfuric folosit la rafinarea produselor petroliere), în industria textilă (la mercerizarea bumbacului și la fabricarea fibrelor sintetice de viscoză), în industria coloranților (la fabricarea alizarinei, a indigoului etc.), apoi la fabricarea hipocloritului de sodiu, a fosfatului trisodic, în industria ceramică (pentru prepararea unor glazuri) etc.

SĂRURILE SODIULUI

Sărurile de sodiu se obțin de obicei din clorura de sodiu, aceasta fiind cea mai răspândită combinație a sodiului.

Dintre sărurile de sodiu, în afară de clorura de sodiu, mai importante sînt : carbonatul, sulfatul, sulfura, azotatul, fosfatul și silicatul.

Clorura de sodiu, NaCl, numită și *sare de bucătărie*, este una dintre substanțele cele mai răspândite din natură. Numai în apa mării există 2,6—2,9% sare; izvoarele de ape sărate cum și lacurile sărate conțin și ele cantități apreciabile de clorură de sodiu.

Zăcămintele de sare gemă, rămase după evaporarea mărilor sau a lacurilor care au existat în epoci geologice vechi, conțin clorură de sodiu în amestec cu alte săruri ușor solubile, de exemplu clorură de potasiu, KCl, sau clorură de magneziu, MgCl₂, sau cu săruri greu solubile, cum este sulfatul de calciu, CaSO₄·2H₂O (ghipsul), uneori chiar cu argile bitu-

minoase, toate acestea însă în cantități mici. Extragerea sării din mine (saline) se face în galerii sau, uneori, sub formă de saramură.

Apele sărate (saramurile), fie provenite din saline, fie din izvoare de suprafață, sînt supuse concentrării; din ele cristalizează sarea brută. Uneori, apele sărate sînt folosite direct la obținerea clorului și hidroxidului de sodiu (prin electroliză).

În țările bogate în lacuri sărate sau cu ieșire la mare, clorura de sodiu se extrage din saline marine, care sînt bazine așezate la malul mării. În ele se lasă, primăvara, să intre apa mării, care, la căldura solară din timpul verii și la acțiunea vîntului, se evaporă. Cînd soluția s-a concentrat, se pompează în alte bazine, unde este lăsată să cristalizeze. (Din apele mame se mai extrag sulfatul de magneziu, clorura de potasiu, apoi bromuri, carbonați, etc.)

În regiunile cu temperatură scăzută, separarea clorurii de sodiu din bazine se face prin înghețare.

Clorura de sodiu destinată consumului alimentar poate fi purificată în mod special prin tratare, în soluție, cu clorură de calciu (pentru îndepărtarea sulfatilor) și cu lapte de var (pentru îndepărtarea magneziului și a impurităților organice), după care urmează concentrarea prin evaporare.

Clorura de sodiu cristalizează în cuburi incolore, regulate. Uneori poate conține incluse apă, metan și alte gaze. Dacă se încălzesc cristale de sare, se aud pocnituri provocate de soluția mamă aflată în cristal, care, evaporîndu-se, crapă cristalul. Se spune că sarea *decrepită*.

Clorura de sodiu existentă în zăcămintele are uneori o colorație albastră care a fost atribuită prezenței sodiului metalic dizolvat în stare coloidală în sare. Cercetări recente au dovedit, însă, că această colorație albastră este datorită existenței unor electroni liberi care ocupă locurile rămase neocupate de ioni de halogeni în rețeaua cristalină. Dovadă este că iradiind clorură de sodiu (cu radiații β , radiații γ , raze X) se obține aceeași colorație albastră ca cea întîlnită la sarea gemă.

În stare pură, clorura de sodiu nu este higroscopică (umiditatea observată uneori la clorura de sodiu este datorită prezenței clorurii de magneziu).

Solubilitatea sării în apă este în general de 33% și variază puțin cu temperatura.

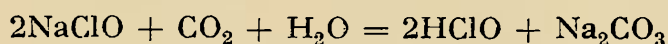
Întrebuințările clorurii de sodiu sînt numeroase; ea se utilizează în alimentație, la prepararea clorului și a hidroxidului de sodiu (prin electroliza soluției) și a sodiului metalic (prin electroliza topiturii), la prepararea acidului clorhidric și a sulfatului de sodiu (prin reacția cu acid sulfuric), la prepararea hipocloriților și cloriților (prin electroliză în celule fără diafragmă, unde clorul se amestecă cu hidroxidul de sodiu), în unele procese metalurgice pentru „prăjire clorurantă”, pentru prepararea apelor minerale artificiale (aproape toate apele minerale conțin o cantitate de clorură de sodiu), pentru prepararea unor glazuri ceramice, în tăbăcărie (clorura de sodiu avînd acțiune deshidratantă și slab sterilizantă, împiedică dezvoltarea bacteriilor), în amestecuri frigorifice, pentru topirea gheții și zăpezii etc.

Soluția 0,86% de clorură de sodiu pură este folosită în medicină ca ser fiziologic, izotonic cu serul sîngelui.

Hipocloritul de sodiu, NaClO , se formează prin acțiunea clorului asupra unei soluții de hidroxid de sodiu la temperaturi pînă la 30°C (deoarece altfel se formează clorat de sodiu și clorură de sodiu).

Industrial, hipocloritul de sodiu se prepară prin electroliza unei soluții de clorură de sodiu în celule electrolitice fără diafragmă, în care se produce reacția între clorul și hidroxidul de sodiu rezultați prin electroliză.

Hipocloritul de sodiu are un miros neplăcut de clor și este solubil în apă. El este nestabil la aer; cele mai mici urme de bioxid de carbon pun acidul hipocloros în libertate :



Această comportare explică puterea decolorantă și dezinfectantă a tuturor hipocloriților. Avantajul pe care îl prezintă hipocloriții față de clor este manipularea lor mai ușoară; de aceea, întrebuințarea lor este foarte răspîndită în numeroase industrii. Astfel, se folosesc ca decoloranți în industria hîrtiei, la prepararea indigoului, a substanțelor intermediare pentru fabricarea coloranților, a acidului antranilic, ca decolorant în industria textilă, ca dezinfectant în medicină etc.

Azotatul de sodiu, NaNO_3 , numit și *salpetru de Chili* (deoarece formează zăcămintele din care cele mai bogate se găsesc în Chili), este o sare cristalizată în romboedre, incoloră, foarte solubilă în apă; dizolvarea este însoțită de o puternică coborîre de temperatură. Solubilitatea crește puternic cu temperatura. Prin încălzire la 380°C începe să se descompună în azotit de sodiu și oxigen. De aceea, azotatul de sodiu se întrebuințează uneori ca oxidant. În țările bogate în zăcămintele de azotat de sodiu, acesta folosește la prepararea acidului azotic. În cantități mari este utilizat singur, dar mai ales amestecat cu alte substanțe, ca îngrășămint agricol. Se mai întrebuințează în industria explozivilor și în metalurgie.

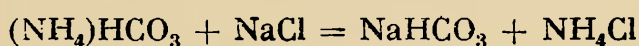
Carbonatul de sodiu, Na_2CO_3 , cunoscut și sub numele de *sodă*, se găsește uneori în natură dizolvat în apa lacurilor, de unde poate fi extras prin evaporări (amestecat cu carbonat acid de sodiu). Și în cenușa multor plante marine se găsește carbonat de sodiu.

Industrial, carbonatul de sodiu se obține de obicei din clorură de sodiu sau sulfat de sodiu.

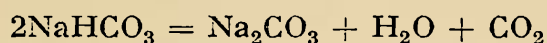
După *procedeul cu amoniac* sau *procedeul Solvay*, se introduce un curent de amoniac și un curent de bioxid de carbon într-o soluție de clorură de sodiu. Carbonatul acid de amoniu format în soluție :



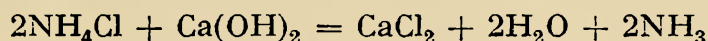
reacționează apoi cu clorura de sodiu; rezultă carbonat acid de sodiu și clorură de amoniu :



Carbonatul acid de sodiu fiind puțin solubil, se separă de clorura de amoniu, care este foarte solubilă; după aceea se încălzește pentru a fi trecut în carbonat neutru de sodiu, anhidru:

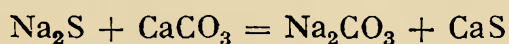
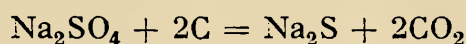


Bioxidul de carbon rezultat prin descompunere este folosit din nou în fabricație. Tot așa, amoniacul necesar se recuperează încălzind clorura de amoniu cu lapte de var:



Oxidul de calciu, ca și bioxidul de carbon, se obține prin calcinarea carbonatului de calciu.

După *procedeul uscat* sau *procedeul Leblanc*, sulfatul de sodiu se încălzește în cuptoare la 1 000°C, împreună cu carbonat de calciu și cărbune; au loc următoarele reacții:

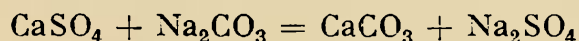


Carbonatul de sodiu se separă de sulfura de calciu prin tratare cu apă (în care carbonatul de sodiu se dizolvă pe cînd sulfura de calciu este insolubilă).

Procedeul este însă astăzi înlocuit cu procedeul cu amoniac, din considerente economice.

Carbonatul de sodiu este o substanță cristalizată în sistemul monoclinic, ușor solubilă în apă; în soluție apoasă are caracter alcalin din cauza hidrolizei. Din soluție cristalizează cu 10 molecule de apă (*sodă cristalizată*). Prin încălzire pierde apa de cristalizare și se transformă într-o pulbere albă (*sodă calcinată*).

Carbonatul de sodiu reacționează cu sărurile de calciu din soluții, trecînd în carbonat de calciu:

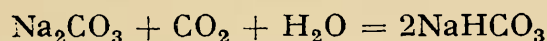


care, fiind insolubil, se separă din soluție. Pe proprietatea de a forma cu săruri de calciu, carbonatul de calciu insolubil, se bazează întrebuintarea carbonatului de sodiu la dedurizarea apelor.

Carbonatul de sodiu este întrebuintat, atît sub formă cristalizată, cît și calcinat. În industria chimică se folosește, mai ales, ca materie primă pentru fabricarea altor combinații de sodiu, cum sînt soda caustică, silicatul de sodiu, boraxul etc. Mari cantități de carbonat de sodiu sînt folosite la fabricarea săpunurilor, în industria sticlei, a smalturilor ceramice, în industria hîrtiei, în industria textilă (atît pentru spălat, cît și în vopsitorie), cum și în gospodărie (la spălatul rufelor).

Carbonatul acid de sodiu, sau *carbonatul de hidrogen și de sodiu*, NaHCO_3 , cunoscut încă și sub numele de *bicarbonat de sodiu*, se obține în prima etapă a preparării carbonatului de sodiu prin metoda cu amoniac,

sau prin introducerea unui curent de bioxid de carbon într-o soluție de carbonat de sodiu :



Este o pulbere albă, puțin solubilă în apă, care se descompune prin cedare de bioxid de carbon. De aceea se folosește ca masă de încărcare în extincitoare pentru stins incendiile. Se mai întrebuințează în medicină, drept praf de copt, la prepararea apelor minerale artificiale etc.

Sulfatul de sodiu, Na_2SO_4 , se găsește în natură, de obicei amestecat cu săruri de magneziu sau de potasiu, în saline sau în ape minerale.

Sulfatul de sodiu se poate prepara o dată cu acidul clorhidric, din acid sulfuric și clorură de sodiu (v. „Acidul clorhidric“). El se prezintă sub două forme : anhidru (cristalizat în sistemul monoclinic), sau hidratat cu 10 molecule de apă, numit și *sarea lui Glauber* (cristalizat în sistemul rhombic). Dizolvarea în apă a sării hidratate este însoțită de o puternică scădere de temperatură ($-18,7$ kcal/mol).

Sulfatul de sodiu se folosește la fabricarea sticlei, la fabricarea altor săruri de sodiu (cum este carbonatul de sodiu), a unor coloranți minerali, în industria textilă pentru apretarea firelor de bumbac, în medicină și altele.

POTASIUL, K

Răspîndire în natură. Ca și sodiul, potasiul este foarte răspîndit în natură sub formă de combinații. Feldspatul potasic (*ortoclazul*) și *micele* intră în compoziția multor roci. Sub formă de clorură și sulfat, potasiul se găsește în apa mărilor. Ca clorură simplă, KCl , *silvina*, sau combinată cu clorură de sodiu, $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, *silvinit*, cu clorură de magneziu, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *carnalit*, cu sulfat de magneziu, $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *cainit*, formează mari zăcăminte.

Importante zăcăminte de săruri de potasiu se găsesc la Stassfurth (R. F. G.), în Siberia (U.R.S.S.) etc.

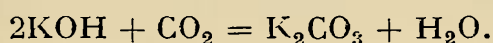
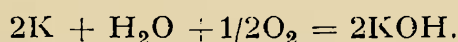
Săruri de potasiu se găsesc și în tulpinile și rădăcinile diferitelor plante : cartofi, sfeclă, floarea soarelui etc., care le extrag din pământ. De la plante, sărurile de potasiu sînt luate de animale. Cînd solul nu are suficiente săruri de potasiu, acestea trebuie să i se adauge sub formă de îngrășămintă cu potasiu.

Preparare. Potasiul ca metal nu are multe întrebuințări practice ; de aceea, fabricația lui este foarte restrînsă. Se poate obține prin electroliza hidroxidului de potasiu sau a clorurii de potasiu topite (în amestec cu o sare de potasiu a unui oxoacid) în celule asemănătoare celor întrebuințate la prepararea sodiului.

Proprietăți. Potasiul este un metal ușor, alb și strălucitor ca argintul, cînd nu este oxidat de aer. El este moale ca ceara, la temperatura obișnuită,

dar devine dur și fărâmicios sub 0°C . Este un bun conducător de electricitate.

Din punct de vedere chimic, potasiul se aseamănă mult cu sodiul, dar este mai reactiv. În aer uscat se oxidează imediat și se acoperă cu un strat subțire de oxid. În prezența umidității și a bioxidului de carbon din atmosferă se formează carbonat de potasiu :



Din această cauză, potasiul se păstrează sub petrol.

Prin arderea potasiului în oxigen se formează hiperoxidul de potasiu, KO_2 .

Potasiul se combină energic cu halogenii și cu sulful. Cu unele metale formează aliaje ; cu mercurul formează amalgamul de potasiu. Ca și sodiul, potasiul reacționează cu apa la temperatura obișnuită cu dezvoltare de hidrogen și formare de hidroxid de potasiu.

Întrebuințări. Potasiul se folosește pentru celule fotoelectrice și, uneori (în laborator), ca reducător.

COMBINAȚIILE POTASIULUI

Potasiul formează combinații similare sodiului. Astfel, cu hidrogenul formează hidrura de potasiu, KH . Ca oxizi se cunosc : oxidul, K_2O , cum și hiperoxidul, KO_2 . Oxizii potasiului nu au importanță tehnică.

Hidroxidul de potasiu, KOH , cunoscut și sub numele de *potasă caustică*, se prepară prin electroliza unei soluții de clorură de potasiu sau prin tratarea cu hidroxid de calciu a unei soluții de carbonat de potasiu (caustificare), metode identice celor pentru prepararea hidroxidului de sodiu.

Hidroxidul de potasiu este o substanță albă, foarte higroscopică, care se dizolvă în apă cu degajare de căldură ($12,5 \text{ kcal/mol}$), formînd mai mulți hidrați. Este foarte solubil atît în alcool metilic, cît și în alcool etilic. El este o bază puternică (cea mai puternică dintre bazele folosite în industria chimică).

Hidroxidul de potasiu se întrebuițează la fabricarea unor calități de săpun (săpunuri moi), în industria textilă pentru mercerizarea bumbacului, la fabricarea oxigenului din aer (pentru absorbția bioxidului de carbon) etc.

SĂRURILE POTASIULUI

Peste 90 % din sărurile de potasiu extrase din sol și prelucrate după metode industriale sînt destinate îngrășămintelor. În trecut se folosea drept îngrășămint cu potasiu cenușa unor plante ; astăzi se folosesc fie mineralele de potasiu, fie sărurile de potasiu fabricate.

Valoarea îngrășământului de potasiu se determină după conținutul în K_2O . Un bun îngrășămint natural cu potasiu trebuie să conțină 12—25 % K_2O . Sărurile de potasiu obținute industrial au un procent mai mare (astfel, clorura de potasiu fabricată are 20—60 % K_2O , sau sulfatul de potasiu are 50 % K_2O). În general, sărurile de potasiu se folosesc în îngrășăminte mixte (v. „Azotul“).

Clorura de potasiu. KCl , se găsește în zăcăminte importante sub formă de *silvină*, KCl , *carnalit*, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, și *cainit*, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$. Pentru extragerea clorurii de potasiu, carnalitul se dizolvă în apă caldă; prin răcirea soluției se depune întâi clorura de potasiu, fiind greu solubilă. (Din leșiile rămase se poate extrage și bromul, cu care câteodată carnalitul este impurificat.)

Clorura de potasiu se mai poate extrage din apele mărilor sau lacurilor sărate, cum și din cenușa unor plante marine (care conțin în medie 14 % clorură de potasiu).

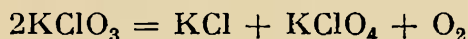
Clorura de potasiu se prezintă sub formă de cristale cubice, mărunte, incolore. Se topește la $768^\circ C$. Ea este mult întrebuințată ca îngrășămint agricol (chiar ca silvină), ca materie primă pentru fabricarea altor săruri de potasiu, mai ales a cloratului de potasiu, sau la transformarea azotatului de sodiu în azotat de potasiu.

Cloratul de potasiu, $KClO_3$, se prepară prin electroliza unei soluții de clorură de potasiu în celule fără diafragmă. Intermediar se formează hipocloritul de potasiu, care la temperaturi peste $50^\circ C$ se descompune în clorat de potasiu și clorură de potasiu :



După o altă metodă, cloratul de potasiu se fabrică prin introducerea unui curent de clor în lapte de var. Soluția de clorură de calciu răcită se filtrează și se tratează cu clorură de potasiu. Metoda este aplicată la noi în țară.

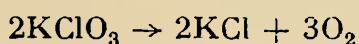
Cloratul de potasiu se dizolvă greu în apă rece. Încălzit, se descompune în clorură de potasiu, perclorat de potasiu și oxigen :



O temperatură mai mare descompune și percloratul de potasiu :



Această descompunere este favorizată de unii catalizatori, cum este bioxidul de mangan (metoda se întrebuințează la prepararea oxigenului) :

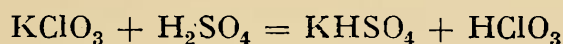


Cloratul de potasiu este deci un oxidant puternic. El oxidează chiar la rece acidul clorhidric la clor :

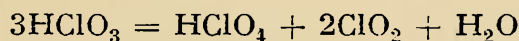


(Aceasta este o metodă simplă pentru a prepara clor în laborator.)

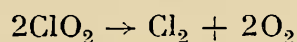
Cloratul de potasiu reacționează violent cu acid sulfuric concentrat, deoarece acidul cloric, HClO_3 , care rezultă din reacție :



se transformă imediat în acid percloric, HClO_4 , și bioxid de clor, ClO_2 :



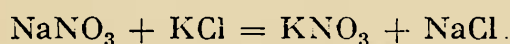
Bioxidul de clor este puțin stabil; el se descompune cu explozie în clor și oxigen :



Cloratul de potasiu este întrebuințat mai ales pentru proprietățile lui oxidante, la fabricarea chibriturilor, în industria explozivilor și artificilor, ca oxidant în industria coloranților, cernelurilor și în diferite industrii preparative, în medicină (ca dezinfectant general) etc.

Azotatul de potasiu, KNO_3 , cunoscut și sub numele de *silitră*, este răspândit în natură la suprafața terenurilor în unele țări calde. În regiunile cu climă temperată, azotatul de potasiu se formează în locurile umede unde se găsesc materii organice în putrezire (grajduri, latrine etc.). Materiile organice putrezind, formează combinații amoniacale, care, la o temperatură potrivită, în contact cu oxigenul din aer și cu anumite săruri, cum și sub acțiunea unor bacterii, trec în azotați.

În *industrie*, azotatul de potasiu se prepară prin reacția de dublu schimb dintre azotatul de sodiu și clorura de potasiu :



Azotatul de potasiu se separă de clorura de sodiu prin răcire, pe baza solubilității diferite a produselor (solubilitatea azotatului de potasiu crește cu temperatura, în timp ce solubilitatea clorurii de sodiu variază foarte puțin).

Azotatul de potasiu este o substanță albă, cristalizată în prisme rom-bice; la 128°C trece într-o modificare romboedrică (formă în care cristalizează și din soluții apoase). Este solubil în apă, dizolvarea fiind însoțită de o scădere de temperatură. Prin încălzire se topește și se descompune în azotit de potasiu și oxigen. Din cauza dezvoltării de oxigen, azotatul de potasiu (ca și azotatul de sodiu) este un oxidant puternic.

Un amestec de azotat de potasiu și cărbune aruncat peste foc explo-dează cu violență din cauza gazelor formate în timpul reacției :



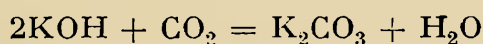
Tot așa, dacă se aruncă un amestec de azotat de potasiu și sulf peste cărbune înroșit se produce o lumină puternică urmată de fum și un miros înecăcios :



Azotatul de potasiu are întrebuințări asemănătoare cu cele ale azo-tatului de sodiu. Ca și acesta, se întrebuințează la fabricarea acidului azo-

tic și la prepararea îngrășămintelor agricole. În industria alimentară, ca și în gospodărie, se întrebuințează pentru conservarea cărnii, avînd acțiune antiseptică. Foarte mult este însă întrebuințat pentru prepararea substanțelor explozive, ca : praful de pușcă, focuri de artificii etc.

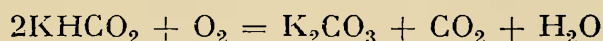
Carbonatul de potasiu, K_2CO_3 , se poate prepara introducînd un curent de bioxid de carbon într-o soluție de hidroxid de potasiu :



După un alt procedeu se amestecă o soluție de sulfat de potasiu cu lapte de var, în raport molar, și se încălzește la $220^\circ C$, introducînd oxid de carbon sub presiune. Rezultă o soluție de formiat de potasiu :



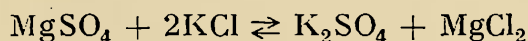
care, după separarea sulfatului de calciu, se usucă și se calcinează :



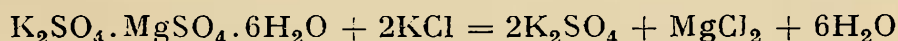
Carbonatul de potasiu se extrage și din cenușa plantelor. Cele mai bogate în săruri de potasiu sînt cenușile de coji de floarea soarelui (rămase de la fabricarea uleiului).

Carbonatul de potasiu este o sare albă, cristalină, delicvescentă, care se dizolvă ușor în apă, cu dezvoltare de căldură (9,5 kcal/mol), cînd formează hidrați cristalini. El se întrebuințează la fabricarea sticlei de potasiu, în industria ceramică la glazuri, la fabricarea silicaților de potasiu (sticlei solubile), în industria textilă pentru spălarea lînii și în vopsitorie, la prepararea unor săpunuri speciale moi, la prepararea hidroxidului de potasiu și a unor săruri de potasiu, ca de exemplu a azotatului de potasiu, cianurii de potasiu etc.

Sulfatul de potasiu, K_2SO_4 , se prepară din sulfat de magneziu și clorură de potasiu :



El formează cu sulfatul de magneziu o sare dublă, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$, greu solubilă, care, după filtrare, se tratează din nou cu clorură de potasiu :



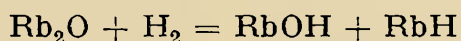
Sulfatul de potasiu este o substanță albă, cristalină (cristalizează în sistemul rombic, iar peste $587^\circ C$ în sistemul hexagonal), folosită mai ales în industria sticlei și ca îngrășămint.

RUBIDIUL, Rb și CESIUL, Cs

Rubidiul și cesiul se găsesc în natură în cantități foarte reduse, însoțind alte metale alcaline, de exemplu în *carnalit* (care poate conține 0,015 % Rb și urme de Cs) sau în *lepidolit*, o varietate de mică (care conține pînă la 1 % Rb și, uneori, urme de Cs).

Rubidiul și cesiul se obțin prin încălzirea hidroxizilor cu magneziu metalic în curent de hidrogen, sau prin reducere cu zirconiu. Rubidiul este un metal cu luciu argintiu, iar cesiul cu luciu auriu. La aer se oxidează cu ușurință.

Proprietățile lor chimice sînt similare celorlalte metale alcaline. Rubidiul și cesiul formează hidruri mai stabile decît celelalte elemente din grupă; cu oxigenul pot forma oxizi: oxidul de rubidiu, Rb_2O , de culoare galbenă deschisă, și oxidul de cesiu, Cs_2O , de culoare portocalie, care reacționează cu hidrogenul la încălzire formînd un hidroxid și o hidrură:

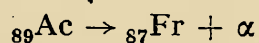


Prin arderea acestor metale în curent de oxigen rezultă hiperoxizii: RbO_2 , de culoare brună-închisă, și CsO_2 , galben-auriu. Dintre sărurile mai importante ale acestor metale se menționează sulfatii, folosiți mai ales pentru obținerea hidroxizilor respectivi.

Cesiul ca metal este întrebuințat pentru celule fotoelectrice.

FRANCIUL, Fr

Elementul 87, prevăzut de Mendeleev ca elementul *eka-cesiu*, a fost descoperit în produsele de transformare radioactivă ale actiniului, rezultînd prin dezintegrarea unei foarte mici fracțiuni (1,006 %) din acest element:



La rîndul său, franciul se transformă în două moduri, și anume: peste 99 % trece prin dezintegrare β^- în actiniu X, iar restul, prin dezintegrare α , într-un izotop al astatinului.

Pînă în prezent se cunosc opt izotopi ai franciului, toți fiind radioactivi, cu viață medie scurtă; izotopul ${}^{223}\text{Fr}$ are viața cea mai lungă (timpul de înjumătățire este 21 min).

În privința proprietăților chimice, franciul se apropie de cesiu, omologul său din grupă.

ELEMENTELE DIN SUBGRUPELE SECUNDARE ALE SISTEMULUI PERIODIC (ELEMENTELE DE TRANZIȚIE)

Structura electronică a elementelor de tranziție. Prin elemente de tranziție se definesc elementele ale căror atomi au nivelele d sau f parțial ocupate cu electroni. Sînt considerate elemente de tranziție și elementele ale căror atomi au nivelele d sau f parțial completate cu electroni în oricare din stările de oxidare obișnuite. De aceea, elementele Cu, Ag și Au, la care Cu^{II} are configurația $3d^9$, Ag^{II} are configurația $4d^9$ și Au^{III} are configurația $5d^8$, sînt considerate elemente de tranziție.

Din cele 103 elemente cunoscute, 55, adică majoritatea elementelor, sînt elemente de tranziție.

Elementele de tranziție au comun următoarele proprietăți :

- toate sînt metale ;
- sînt metale dure, au puncte de topire și de fierbere înalte și conduc bine căldura și curentul electric ;
- între ele, cum și cu alte metale formează aliaje ;
- unele dintre ele au potențiale de oxidare atît de mici încît nu sînt atacate de acizi ;
- în majoritatea cazurilor, manifestă valențe variabile ;
- ionii și compușii lor sînt colorați în una din stările de oxidare ;
- pot forma compuși paramagnetici avînd electroni necuplați.

Se pot deosebi trei categorii importante de elemente de tranziție :

- 1) *elementele de tranziție principale* ; 2) *lantanidele* ; 3) *actinidele*.

Elementele de tranziție principale au nivelele d parțial completate cu electroni. Primul element, scandiul, Sc, are configurația electronică exterioară $4s^2 3d^1$. La următoarele opt elemente : Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, nivelele $3d$ sînt ocupate parțial fie în starea fundamentală a atomului izolat (excepție Cu), fie în una sau mai multe stări ionice (excepție Sc). Aceste nouă elemente formează *prima serie a elementelor de tranziție*.

Zincul are configurația electronică exterioară $3d^{10} 4s^2$ și deci nu formează compuși în care nivelul $3d$ este ionizat.

Ytriul, care are configurația electronică exterioară $5s^24d^1$, și următoarele opt elemente : Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd și Ag, care au nivelele $4d$ ocupate parțial fie la atomii izolați (excepție Ag), fie la ionii importanți (excepție Y), constituie *a doua serie a elementelor de tranziție*.

În seria următoare de elemente cu nivelele d necomplete, după lantan, La, ($Z = 57$) urmează cele 14 elemente pînă la lutețiu, Lu, ($Z = 71$) *lantanidele*, la care nivelele $4f$ sînt mai stabile decît $5d$. Prin urmare, *a treia serie a elementelor de tranziție* cuprinde Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt și Au, ale căror atomi au nivelele $5d$ completate parțial în una din stările de oxidare mai importante, ca și în atomul neutru (excepție Au).

Prin analogie cu lantanul, la elementele următoare, actiniului electronii distinctivi ar trebui să ocupe orbitalii $5f$ ai atomilor, rezultînd în modul acesta o serie de 15 elemente similare lantanidelor. Datorită diferenței foarte mici între energiile orbitalilor $5f$ și $6d$ nu există însă totdeauna la primele elemente o poziție privilegiată pentru electronul distinctiv, din care cauză la elementele care urmează imediat actiniului (sau ionii lor) nu se observă o succesiune riguroasă la ocuparea cu electroni a orbitalilor $6d$ și $5f$. De-abia după ce 4 sau 5 electroni au completat configurația actiniului, orbitalii $5f$ devin mai stabili. Totuși se obișnuiește să se denumească cele 14 elemente, după actiniu, Ac, pînă la lawrențiu, Lr, *actinide*.

Ca urmare a structurilor electronice, există o netă diferențiere între cele trei categorii de elemente de tranziție. Orbitalii d se extind pînă la periferia atomilor și ionilor, astfel încît electronii care îi ocupă sînt puternic influențați de electronii exteriori ai ionului, dar pot și ei influența pe aceștia. Ca urmare, multe dintre proprietățile unui ion cu nivelele d parțial ocupate depind de numărul și de distribuția electronilor d prezenți. În lantanide, orbitalii $4f$ găsindu-se în interiorul atomilor și ionilor, electronii care îi ocupă sînt ecranati de electronii exteriori prin nivelele interpușe ale electronilor $4d$ și ca atare interacțiunile între electronii $4f$ și cei exteriori din atom sau ion nu au practic însemnătate. Ca urmare, proprietățile lantanidelor sînt omologe, spre deosebire de variațiile în proprietățile chimice observate la seriile de elemente de tranziție avînd numai nivele d parțial ocupate. Comportarea actinidelor este intermediară între cele două categorii de elemente de tranziție descrise, ținînd seama că orbitalii $5f$ nu sînt așa de ecranati cum sînt orbitalii $4f$, dar nici așa de expuși ca orbitalii d din prima categorie de elemente de tranziție.

Conform regulii lui Hund are loc întîi ocuparea progresivă a orbitalilor d cu cîte un electron neîmperechiat și apoi completarea lor cu al doilea electron, cuplat cu primul. Configurațiile cu toți orbitalii d semi-ocupați sau ocupați în întregime (Mn, Mo, și Re, respectiv Zn, Cd și Hg) sînt stări de stabilitate superioară.

Există însă și „anomalii“ în configurațiile atomilor. Astfel, în cazul cînd doi orbitali diferă puțin între ei în privința așa-numitor energii „intrinsece“, din cauza influențelor directe a repulsiilor interelectronice și a „energiilor de schimb“, electronul distinctiv nu trebuie în mod obliga-

toriu să ocupe nivelul cu energia mai mică dintre cele două. Exemple în acest sens le prezintă configurațiile atomilor de crom și cupru în prima serie de tranziție :

	Sc	Ti	Y	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
3d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10

la care un electron este luat de la un orbital de energie similară pentru a se realiza un nivel semiocupat sau ocupat în întregime, stabilizat prin energie de schimb.

În schimb, în cazul gadolinului, Gd, un element din seria lantanidelor :

	Sm	Eu	Gd	Tb
6s	2	2	2	2
5d	0	0	1	0
4f	6	7	7	9

„anomalia“ se datorește faptului că un electron este luat de un alt nivel de energie similară, pentru menținerea intactă a unei stări electronice cu orbitali semiocupați.

La atomii elementelor din a doua serie de tranziție :

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
5s	2	2	1	1	1	1	1	0	1	2
4d	1	2	4	5	6	7	8	10	10	10

se observă și mai multe neregularități. Configurațiile lor sînt determinate atît de forțele interelectronice, cît și de cele între nucleu și electroni. Preferința pentru stări electronice cu orbitali *d* complet ocupați se manifestă la Pd și Ag, sau cu orbitali semiocupați se manifestă la Mo ; configurația electronică a Tc nu dovedește însă această tendință.

Caracteristicile chimice ale elementelor de tranziție. Elementele de tranziție nu formează ioni negativi, întrucît numărul de electroni necesar dobîndirii configurației electronice a gazului rar imediat următor este foarte mare (șase electroni în cazul elementelor Zn, Cd, Hg și mai mare la celelalte elemente). Atomii elementelor de tranziție însă pot ceda electroni formînd ioni pozitivi, adică au caracter de metal. Există o variație, a caracterului metalic, de la accentuat electropozitiv (Sc, Y, La, Ac) la practic, inert (metalele platinice).

În privința stărilor de oxidare ale metalelor de tranziție, constanța acestor stări se manifestă numai la elementele din grupa a III-a secundară : Sc, Y, La. Ionii lor au valența maximă a grupei (Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+}), rezultată prin cedarea celor doi electroni din orbitalul *s* (ns^2), cum și a electronului din orbitalul imediat inferior $[(n-1)d^1]$; acești electroni au energie similară. Și la elementele din grupa a IV-a secundară, cu excepția titanului, se observă o constanță a stărilor de oxidare (v. tabela 42). La toate celelalte elemente însă, stările de oxidare sînt foarte variate. Cea mai mică stare de oxidare pozitivă este +2, corespunzînd cedării numai a electronilor ns^2 din atom. Cînd elementul manifestă și alte stări de oxidare,

cauzate de implicarea atât a electronilor ns^2 , cât și a unor (sau tuturor) electronilor $(n-1)d$ din atomi, acestea diferă între ele cu o unitate, corespunzând lipsei de cuplări la electronii d . La elementele din grupa a VIII-a

Tabela 42

Stările de oxidare ale metalelor de tranziție din grupele III — VIII ¹⁾

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
+3	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+4
	+4	+4	+6	+4	+6	+4	
		+5		+6			
				+7			
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
+3	+4	+3	+2	+7	+2	+2	+2
		+5	+3		+3	+3	+4
			+4		+4	+4	
			+5		+6		
			+6		+8		
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
+3	+4	+5	+2	+3	+2	+2	+2
			+3	+4	+3	+3	+4
			+4	+5	+4	+4	
			+5	+6	+6		
			+6	+7	+8		

¹⁾ Stările de oxidare foarte nestabile sau foarte puțin caracterizate nu sînt indicate în tabelă.

secundară, numărul de oxidare maxim, corespunzător grupei, se întâlnește numai la elementele ruteniu (în RuO_4) și osmiu (în OsO_4 și OsF_8), celelalte elemente manifestînd numere de oxidare maxime + 6 (la Fe) sau chiar + 4.

Tabela 43

Culoarea unor ioni ai elementelor din prima serie de tranziție

Electroni necuplați	Ionul și culoarea
0	Sc^{3+} , Ti^{4+} , Cu^{+} , Zn^{2+} (incolori);
1	Ti^{3+} (roșu); V^{2+} (albastru);
2	V^{3+} (verde); Ni^{2+} (verde);
3	V^{2+} (violet); Cr^{3+} (violet); Co^{2+} (roșu);
4	Cr^{2+} (albastru); Mn^{3+} (violet); Fe^{2+} (verde);
5	Mn^{2+} (roșu); Fe^{3+} (galben);

La elementele din grupa I secundară se cunosc și combinații la care aceste elemente manifestă numere de oxidare mai mari decît corespunde grupei (+2). Aceasta este o consecință a tendinței de stabilizare a struc-

turii electronice. Prin trecerea unui electron ns într-un orbital $(n-1)d$, în vederea completării orbitalilor d , energiile celor două nivele se apropie. De aceea, atomul de cupru poate ceda și doi electroni, iar atomii de Ag și de Au, chiar trei electroni.

Pentru un anumit element, o dată cu creșterea numărului de oxidare crește și caracterul covalent în combinații, aciditatea, capacitatea de hidroliză etc.

Ionii metalelor de tranziție care conțin electroni d necuplați sînt colorați atît în săruri solide cît și în soluții.

Cîteva exemple sînt arătate în tabela 43.

Se poate observa cum la diferite stări de oxidare, ionul respectiv are colorații diferite, de exemplu Fe^{2+} (verde) și Fe^{3+} (galben).

Caracteristic elementelor de tranziție este și capacitatea de a forma combinații complexe, datorită faptului că pot fi buni acceptori din cauza volumului ionic mic și a sarcinilor nucleare sau ionice comparativ mari.

GRUPA A III-A SECUNDARĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

Grupa a III-a secundară a sistemului periodic cuprinde elementele rare *scandiu*, Sc, *ytriu*, Y, și *lantani*, La, cum și elementul radioactiv *actiniu*, Ac.

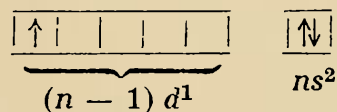
Elementul scandiu este identic cu elementul *eka-bor* prevăzut de Mendeleev în sistemul periodic (tabela 44).

Tabela 44

Proprietățile	eka-borului (prevăzute)	scandiului (determinate)
Masa atomică	circa 44	44,96
Densitatea	circa 3	3,1
Oxidul (formulă)	Ek_2O_3	Sc_2O_3
Oxidul, carbonatul (solubilități)	insolubil în apă și alcalii	insolubil în apă și alcalii

După lantan mai urmează în sistemul periodic cele 14 elemente, foarte asemănătoare lui ca proprietăți, anume *lantanidele*.

Elementele din grupa a III-a secundară sînt primele în sistemul periodic la care electronul distinctiv ocupă nivelul d din stratul penultim (cu număr cuantic principal $n-1$):



adică sînt *elemente de tranziție*.

Ca și borul sau aluminiul, elementele grupei a III-a secundare au număr de oxidare trei, atomii lor avînd trei electroni mai mult decît atomii gazului rar premurgător în sistem.

Deși cei trei electroni de valență la atomii elementelor grupei principale sînt repartizați toți pe ultimul strat electronic (ns^2np^1), iar la atomii elementelor grupei secundare ei sînt repartizați doi pe ultimul strat și unul pe penultimul strat ($(n-1)d^1ns^2$, electronul de pe nivelul d din atomii elementelor grupei secundare poate fi cedat relativ la fel de ușor ca și electronul de pe nivelul p din atomul de aluminiu¹⁾).

După cedarea celor trei electroni, ionii elementelor din grupa a III-a secundară se aseamănă cu cei ai metalelor alcalino-pămîntoase, avînd doar sarcina nucleară mai mare cu o unitate.

Scandiul, ytriul și lantanul ca și actiniul, formează de preferință combinații ionice; caracterul pozitiv al metalelor se accentuează o dată cu creșterea numărului atomic al elementului. Numai în puține cazuri aceste elemente formează și combinații covalente (de exemplu unele combinații cu radicali organici).

Scandiul, ytriul și lantanul se găsesc în zăcămintele împreună cu alte lantanide (în peninsula Scandinaviei, în Urali, Brazilia, S.U.A. etc.)

Se cunoaște mineralul *thorveitit*, un silicat de scandiu și ytriu, $2SiO_2 \cdot Y_2O_3 \cdot Sc_2O_3$, care conține 37% Sc_2O_3 .

Obținerea scandiului, ytriului și lantanului este anevoioasă; de obicei ele se prepară prin electroliza topiturilor de cloruri. Pentru scopuri tehnice se prepară un *metal mixt* de lantan, care conține și lantanide.

Proprietățile fizice ale elementelor din grupa a III-a secundară sînt arătate în tabela 45.

Tabela 45

Caracteristicile elementelor din grupa a III-a secundară a sistemului periodic

Caracteristici	Scandiu Sc	Ytriu Y	Lantan La	Actiniu Ac
Numărul atomic	21	39	57	89
Configurația electronică exterioară	$3d^14s^2$	$4d^15s^2$	$5d^16s^2$	$6d^17s^2$
Masa atomică	44,956	88,905	138,91	[227]
Densitatea (s), g/cm ³	3,0	4,47	6,17	—
Punctul de topire, °C	1 539	1 409	920	1 050
Punctul de fierbere, °C	2 730	2 927	3 470	—
Potențialul de ionizare, eV	6,56	6,60	5,61	—
Electronegativitatea (Pauling)	1,3	1,2	1,1	1,1
Raza de covalență, Å	1,44	1,62	1,69	—
Raza ionică (pt. X^{3+}), Å	0,81	0,93	1,15	1,18

Cu excepția valenței, elementele grupei a III-a secundare, în comportarea lor chimică, sînt asemănătoare elementelor grupei a II-a principale (mai mult chiar decît celor din grupa a III-a principală), cărora le

¹⁾ De exemplu, energia de ionizare pentru cei trei electroni este la aluminiu de 1 221,6 kcal/atom-g, iar la scandiu de 1 021 kcal/atom-g.

urmează direct ca număr atomic. Această asemănare se accentuează de la scandiu la lantan.

Combinațiile scandiului, ytriului și lantanului sînt de tipul $M^{III}X_3$.

Oxizii, de tipul $M_2^{III}O_3$ sînt pulberi albe care se obțin prin calcinarea hidroxizilor, carbonaților sau oxalaților. Spre deosebire de oxizii elementelor din grupa a III-a principală, care au caracter amfoter, oxizii elementelor din grupa a III-a secundară au caracter bazic; ei se combină cu apa formînd hidroxizii respectivi, $M^{III}(OH)_3$, reacție foarte energetică, mai ales în cazul lantanului.

Oxizii scandiului, ytriului și lantanului, cum și oxizii lantanelor, sînt cunoscuți sub numele de *pămînturi rare*, deoarece se găsesc în puține locuri în natură și totdeauna mai mulți împreună. Excepție face scandiul, care se găsește și singur în minerale.

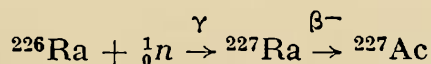
Hidroxizii scandiului, ytriului și lantanului se obțin ca precipitate albe gelatinoase, cînd se tratează soluția unei sări a metalului cu un hidroxid alcalin. Spre deosebire de hidroxidul de aluminiu, sînt insolubili în hidroxizi alcalini și, deși sînt puțin solubili în apă, au caracter net bazic.

Dintre sărurile de sodiu, ytriu și lantan sînt solubile: clorurile, azotații și acetatii, iar insolubile: fluorurile, carbonații, fosfații și oxalații. Sulfatul de scandiu este solubil, cel de ytriu mai puțin, pe cînd sulfatul de lantan este insolubil. Soluțiile apoase conțin ioni Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , incolori. Multe săruri formează combinații complexe sau săruri duble cu săruri de metale alcaline.

Dintre metalele din grupa a III-a secundară mai important este lantanul. Actiniul, datorită caracterului său radioactiv, ocupă un loc aparte în grupă.

Actiniul, Ac, se găsește în cantități foarte mici în minerale de uraniu, de exemplu în *pechblendă*, din ale cărei deșeuri se extrage. Acestea se prelucrează în vederea separării pămînturilor rare, în special a lantanului, cu care actiniul este totdeauna amestecat. Separarea completă a acestor două metale a fost realizată în ultimul timp.

Actiniul poate fi preparat și pe cale artificială, iradiind radiul cu neutroni, într-un reactor nuclear, cînd are loc următoarea reacție nucleară:



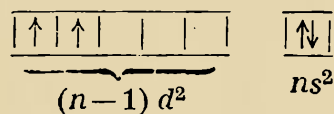
Actiniul se aseamănă cu lantanul și cu calciul. El este însă radioactiv; provine din uraniu $^{235}_{92}\text{U}$, prin intermediul protactiniului, și prin dezintegrări radioactive trece în cele din urmă în $^{207}_{82}\text{Pb}$.

S-a reușit obținerea în stare pură și a unor combinații ale actiniului, în special a unor halogenuri.

GRUPA A IV-A SECUNDARĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

Grupa a IV-a secundară a sistemului periodic cuprinde elementele rare *titan*, Ti, *zirconiu*, Zr și *hafniu*, Hf. Ca și elementele din grupa a III-a secundară, ele sînt elemente de tranziție; atomii lor au stratul electronic exterior și cel penultim incomplet :



Avînd patru electroni de valență, elementele titan, zirconiu și toriu au numărul de oxidare maxim patru; în acest caz, atomii elementelor dobîndesc configurația electronică a gazelor rare premergătoare lor în sistem : argon, kripton și radon. Deși hafniul are stratul electronic exterior analog titanului și zirconiului, se deosebește de celelalte elemente din grupă prin faptul că urmează imediat lantanidelor, adică are cu $(4+14) = 18$ electroni mai mulți decît gazul rar premergător lui, xenonul.

Elementele din grupa a IV-a secundară pot manifesta uneori și numere de oxidare doi sau trei.

Electronii $(n-1)d^2$ se găsesc la un nivel de energie foarte apropiat electronilor ns^2 ; energia de ionizare fiind de același ordin de mărime, uneori pot fi cedați succesiv cei doi electroni din stratul exterior și apoi unul sau doi electroni din stratul penultim.

Proprietățile elementelor din grupa a IV-a secundară arată că :

— la numere inferioare de oxidare predomină caracterul metalic, pe cînd la numerele superioare, cel nemetalic (de exemplu, de la titan se cunosc combinații în care el apare sub formă de cationi Ti^{2+} și Ti^{3+} , cum și bioxidul de titan, TiO_2 în care titanul se manifestă ca nemetal, ca și carbonul sau siliciul);

— stabilitatea combinațiilor în care elementele au numere inferioare de oxidare se micșorează o dată cu creșterea masei atomice a elementului

(de exemplu compuşii de Ti(II) şi Ti(III) sînt bine cunoscuţi; la zirconiu şi hafniu existenţa unor asemenea compuşii a fost mult timp nesigură, întrucît au caracter reducător foarte pronunţat);

— pe măsură ce creşte numărul atomic al elementului, se accentuează caracterul lui metalic.

Proprietăţile fizice ale elementelor din grupa a IV-a secundară sînt arătate în tabela 46.

Tabela 46

Caracteristicile elementelor din grupa a IV-a secundară
a sistemului periodic

Caracteristici	Titan Ti	Zirconiu Zr	Hafniu Hf
Numărul atomic	22	40	72
Configuraţia electronică exterioară	$3d^2 4s^2$	$4d^2 5s^2$	$5d^2 6s^2$
Masa atomică	47,90	91,22	178,49
Densitatea (s), g/cm ³	4,51	6,49	13,1
Punctul de topire, °C	1 668	1 852	2 222
Punctul de fierbere, °C	3 260	3 580	5 400
Potenţialul de ionizare, eV	6,83	6,95	5,50
Electronegativitatea (Pauling)	1,5	1,4	1,3
Raza de covalenţă, Å	1,36	1,48	—
Raza ionică (pt. X ⁴⁺), Å	0,60	0,80	0,86

În comportarea lor chimică, elementele titan, zirconiu şi hafniu se aseamănă cu elementele din grupa a III-a secundară, cum şi cu cele din grupa a IV-a principală.

Cu oxigenul, formează combinaţii solide, greu solubile, la care caracterul bazic se accentuează o dată cu creşterea masei atomice a elementului, conform regulii generale.

În comportarea lor faţă de hidrogen, elementele grupei a IV-a secundare se deosebesc de cele ale grupei a IV-a principale prin faptul că pot absorbi cantităţi mari de hidrogen (dependente de temperatura şi presiunea de lucru).

La temperatura obişnuită, metalele grupei a IV-a secundare nu sînt reactive; la temperaturi mai înalte formează combinaţii cu halogenii, sulfur, azotul, carbonul.

Titanul şi zirconiu, datorită slabei lor bazicităţi, nu formează săruri obişnuite cu oxoacizi. De la zirconiu se cunoaşte un sulfat, $Zr(SO_4)_2$, însă acesta nu poate fi cristalizat din apă deoarece trece în săruri bazice. Tot aşa, azotatul de zirconiu, $Zr(NO_3)_4$, trece cu uşurinţă în azotat bazic.

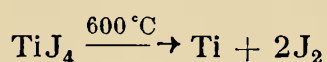
TITANUL, Ti

Titanul se găseşte relativ abundent în scoarţa pămîntului (0,6%), dar în concentraţii mici (este un metal rar). El este răspîndit în mineralele *rutil* (bioxid de titan, TiO_2), *perowskit*, (titanat de calciu $CaTiO_3$), *sfen* (silicat

de calciu și oxid de titan, $\text{CaTiO}[\text{SiO}_4]$), *ilmenit* (titanat de fier, FeTiO_3). În cantități mai mici se găsește și în alte minerale, de exemplu în amestec cu pământuri rare.

Titanul ca metal se obține prin metode speciale ca, de exemplu, prin tratarea ilmenitului sau rutilului cu cărbune și clor la temperatură ridicată, când rezultă tetraclorura de titan, TiCl_4 , care este redusă cu magneziu topit, la 800°C , în atmosferă de argon. Titanul metalic obținut se prezintă ca o masă spongioasă din care excesul de magneziu și clorura de magneziu sînt îndepărtate prin volatilizare la circa $1\,000^\circ\text{C}$. Metalul spongios este apoi topit în arc electric, în atmosferă de argon sau heliu și turnat în lingouri.

Pentru prepararea titanului de înaltă puritate se folosește metoda descompunerii termice a tetraiodurii de titan în vid, pe un filament incandescent (metoda *van Arkel* și *de Boer*):



Pentru scopuri industriale se prepară de obicei *ferotitanul*, un aliaj de fier cu 10—25 % titan, care se topește la $1\,400^\circ\text{C}$. El se obține prin prelucrarea rutilului cu cărbune în prezență de fier (în loc de cărbune se poate folosi și aluminiu ca reducător).

Titanul este un metal cristalizat în rețea hexagonală compactă. El se aseamănă cu alte metale de tranziție, ca de exemplu cu fierul sau nichelul.

Este dur și casant. În stare foarte pură este maleabil.

În formă de pulbere fină, titanul poate absorbi mari cantități de hidrogen (la 20°C , 1 g titan poate absorbi 407 ml hidrogen).

La temperatură obișnuită titanul este stabil la aer; încălzit la roșu arde în curent de oxigen cu dezvoltare de căldură formînd bioxid de titan, TiO_2 . De asemenea se combină cu carbonul la temperatură ridicată și formează carbura de titan, TiC , iar cu siliciul, siliciuri de titan, Ti_2Si și TiSi_2 . Nitrura, TiN , carbura, TiC și borurile, TiB și TiB_2 , sînt compuși de interstiție, foarte stabili și duri. Peste 150°C reacționează cu fluorul, iar peste 300°C cu clorul; rezultă halogenurile respective.

Cu fierul se aliază la temperaturi înalte; aliajul obținut este o combinație chimică, Fe_3Ti .

Acizii atacă greu titanul, cu excepția acidului fluorhidric; la încălzire formează însă cu acidul clorhidric diluat triclorura de titan, TiCl_3 . Acidul azotic fierbinte transformă titanul în oxid hidratat, greu solubil în acizi și baze.

Titanul are importanță deosebită în tehnică. Sub forma aliajului ferotitan se folosește ca adaos la oțeluri speciale pentru a le mări rezistența și elasticitatea. (Un conținut pînă la 0,1 % titan în oțel împiedică separarea azotului și oxigenului la răcirea oțelului, care altfel ar cauza formarea unui oțel buretos.) Sub forma aliajului său cu aluminiu se folosește ca adaos la cupru și la aliajele sale, avînd rol de dezoxidant.

Aliajele titanului fiind mai stabile la coroziune și mai ușoare decât oțelurile, pot fi folosite în industria chimică, în motoare cu reacție și în construcția de mijloace de locomoție (caroserii de mașini, avioane, elicoptere, vapoare etc).

Titanul metalic poros este un catalizator activ în unele reacții ale azotului cu hidrogenul sau cu oxigenul.

COMBINAȚIILE TITANULUI

Titanul în combinațiile sale poate manifesta diferite numere de oxidare, starea cea mai stabilă și mai obișnuită fiind Ti(IV) ; în toate celelalte stări de oxidare elementul poate fi oxidat de către aer, apă sau alți reactivi la Ti(IV) .

Energia de îndepărtare a celor patru electroni ($3d^2 4s^2$) este așa de mare încât ionul Ti^{4+} nu are existență reală; compușii de Ti(IV) sînt în general de natură covalentă. În această stare, titanul se aseamănă cu elementele din grupa a IV-a principală, în special cu staniul. Astfel, TiCl_4 se aseamănă cu SnCl_4 , lichide puternic hidrolizabile, fumigene, cu comportări de acizi Lewis.

Dintre compușii titanului (IV), mai importante sînt halogenurile, — în special tetraclorura de titan TiCl_4 — și bioxidul de titan, TiO_2 .

Sărurile de titan se întrebuintează pentru impermeabilizări de stofe, în vopsitoria textilă și pielărie. Carbură de titan este folosită ca adaos la unele oțeluri speciale rapide, cărora le conferă duritate (*aliaje rapide*).

Bioxidul de titan, TiO_2 , se găsește în natură în trei modificatii cristaline: *rutil*, *anatas*, *brookit*. Se poate prepara prin uscarea și calcinarea precipitatului rezultat din tratarea unei soluții de tetraclorură de titan cu hidroxizi alcalini sau prin oxidarea directă a tetraclorurii de titan în fază de vapori.

Bioxidul de titan nu este solubil în apă și acizi diluați. La temperaturi peste $2\,000^\circ\text{C}$ disociază în Ti_2O_3 și O_2 .

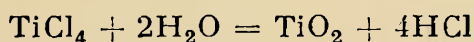
Bioxidul de titan sub formă de pulbere fină se folosește drept pigment alb cu mare putere de acoperire, pentru lacuri și vopsele (*alb de titan*), pentru glazuri în industria sticlei și ceramicii (sticlele acoperite cu un strat fin de TiO_2 au o mare putere de refracție) etc.

Hidroxidul de titan rezultă prin tratarea unor soluții de Ti(IV) cu hidroxizi alcalini; se pare că el nu este un hidroxid definit Ti(OH)_4 , ci poate fi considerat ca TiO_2 hidratat.

Prin tratarea acestei substanțe cu o soluție de hidroxid alcalin concentrat se obțin așa numiții „titanati”, cu formula $\text{M}_2^{\text{I}} \text{TiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ și $\text{M}_2^{\text{I}} \text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, a căror structură nu este încă cunoscută.

Există numeroși „titanati” importanți. Cercetările efectuate au arătat însă că rețelele lor cristaline nu conțin ioni titanat, ca de exemplu TiO_3^{2-} , ci corespund mai degrabă unor oxizi metalici micști. Exemple de asemenea „titanati” sînt ilmenitul, FeTiO_3 , și perovskitul, CaTiO_3 .

Tetraclorura de titan, TiCl_4 , se obține prin trecerea unui curent de clor peste titan metalic sau peste carbură de titan, sau peste un amestec de bioxid de titan și cărbune. Este un lichid incolor cu miros înțepător, care fumegă la aer umed din cauza hidrolizei :



De aceea este întrebuințat drept fumigen pentru camuflaj.

Prin adădire de ioni Cl^- formează ionii complecși de hexaclorotitanat, $[\text{TiCl}_6]^{2-}$. De asemenea formează compuși cu diferiți donori de oxigen ca : eteri, alcooli și esteri (este un acid Lewis puternic).

ZIRCONIUL, Zr

Zirconiul este răspândit în natură pe toată suprafața pământului, dar în cantități mici, mai ales sub formă de *bedeleit* (o formă de bioxid de zirconiu, ZrO_2) sau de *zircon* (silicat de zirconiu, ZrSiO_4). Unele minerale de zirconiu conțin cantități apreciabile de pământuri rare, niobiu, tantal și chiar toriu și uraniu. Din cauza rezistenței mari, zirconiul și alte minerale de zirconiu apar și în aluviuni (alături de ilmenit, rutil și monazit).

Zirconiul se obține din concentratele de minereuri sau de nisipuri aluvionare. Industrial, se prepară ca și titanul, din bioxid de zirconiu tratat cu clor și cărbune, când rezultă tetraclorura de zirconiu care este apoi redusă cu magneziu topit, la circa 800°C , în atmosferă de argon.

Zirconiul de mare puritate se obține de asemenea similar titanului prin descompunerea termică a tetraiodurii de zirconiu, în vid, pe filament incandescent.

În stare compactă zirconiul este un metal lucios, asemănător oțelului. În formă de pulbere arde ușor în oxigen, pe când în stare compactă, la calcinare, este oxidat numai superficial.

Apa și hidroxizii alcalini nu reacționează cu zirconiul nici la cald. Nici acidul clorhidric sau acidul azotic nu reacționează la cald cu zirconiul sub formă compactă. Este atacat numai de acidul sulfuric de 60 % la cald. Ca și titanul, zirconiul formează o nitrură ZrN , o carbură, ZrC și o siliciură, ZrSi_2 . În stare de pulbere poate absorbi cantități mari de hidrogen.

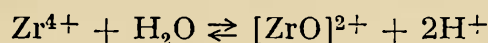
Sub formă de aliaj cu fier, *ferozirconiu*, zirconiul este folosit pentru îndepărtarea azotului sau a oxigenului din topiturile oțelurilor speciale. Adăugat aluminiului, zirconiul îl face mai rezistent față de apa de mare ; adăugat cuprului, îi mărește rezistența mecanică.

Zirconiul de înaltă puritate este folosit ca material pentru protecția barelor de uraniu în reactorul atomic, deoarece nu captează neutroni termici.

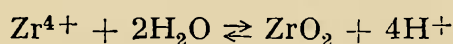
COMBINAȚIILE ZIRCONIULUI

În combinațiile sale, zirconiu are numărul de oxidare patru ; numai în rare cazuri are numere inferioare de oxidare (combinațiile respective sînt reducătoare).

Combinațiile de Zr(IV) sînt incolore. Sărurile neutre pot hidroliza în soluție apoasă formînd *săruri de zirconil*, ZrOX_2 :



Cînd hidroliza este completă precipită bioxidul de zirconiu, ZrO_2 , sau hidratul acestuia :



Bioxidul de zirconiu, ZrO_2 , se obține ca o pulbere albă, prin calcinarea bioxidului de zirconiu hidratat sau a unor săruri oxigenate. Este o substanță dură, cu punct de topire foarte înalt (circa 2700°C). Prin topire cu hidroxizi sau cu carbonați alcalini trece în așa-numiții „zirconați”, care în realitate sînt oxizi metalici micști, ca și în cazul titanului.

Cînd este încălzit, bioxidul de zirconiu emite o lumină intensă, din care cauză a fost folosit pentru proiecții (lumină de zirconiu), cum și pentru baghetele din *lămpile Nernst*. (Acestea sînt formate dintr-un amestec de ZrO_2 și Y_2O_3 care, încălzit, conduce curentul electric, așa încît poate fi adus la incandescență.)

Datorită coeficientului de dilatare foarte mic și rezistenței față de agenții chimici la cald, bioxidul de zirconiu este întrebuințat la confecționarea unor creuzete refractare, la fabricarea sticlelor greu fuzibile, în industria ceramică etc. Avînd punct înalt de topire este folosit ca material de protecție pentru cuptoare în care se produc temperaturi înalte. Bioxidul de zirconiu poate fi utilizat în radiologie ca opacizant în locul sulfatului de bariu (pentru observarea căilor digestive), avînd capacitate de absorbție pentru raze X.

Bioxidul de zirconiu hidratat, $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, este un precipitat alb, gelatinos, cu conținut variabil de apă și solubil în acizi diluați. Prin încălzire puternică pierde apa de hidratare trecînd în bioxid de zirconiu alb și dur.

HAFNIUL, Hf

Hafniul, numit în unele țări și *celțiu*, însoțește zirconiu în mineralele acestuia. El se extrage împreună cu zirconiu, sub formă de oxizi, care apoi se separă.

Metodele folosite recent pentru separarea hafniului de zirconiu se bazează pe *adsorbția selectivă* din soluții în care aceste elemente se găsesc

sub formă de ioni complecși, sau pe *repartiția selectivă între doi dizolvanți* a unor complecși de hafniu și respectiv de zirconiu. De asemenea, rezultate bune pentru separarea lor se obțin prin metode cu schimbători de ioni.

Hafniul se aseamănă cu zirconiu, atât în stare metalică cât și sub formă de combinații. Această asemănare este cauzată de faptul că atomii elementelor nu au numai aceeași configurație electronică, ci și aproape aceleași raze atomice și ionice.

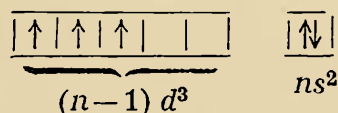
Utilizările hafniului în tehnică sînt încă foarte reduse. El se folosește pentru confecționarea unor filamente speciale și în unele celule fotoelectrice.

GRUPA A V-A SECUNDARĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

Grupa a V-a secundară a sistemului periodic cuprinde elementele rare *vanadiu*, V, *niobiu*, Nb, și *tantal*, Ta. Ca și la elementele din grupele secundare a IV-a și a III-a se continuă completarea cu un electron a penultimului strat electronic.

Atomii elementelor din grupa a V-a secundară au următoarea configurație electronică caracteristică :



Cei cinci electroni conferă elementelor grupei a V-a numărul de oxidare maxim cinci. Dar, ca și elementele din grupa principală, elementele din grupa secundară pot apare și cu numere inferioare de oxidare.

Întrucît la formarea legăturilor elementele pot interveni cu doi sau unul din electronii ns , cum și cu cei trei electroni $(n-1)d$, ele prezintă toate numerele de oxidare de la doi la cinci.

Tendința de a se manifesta în combinații cu numere de oxidare inferioare scade cu creșterea numărului atomic al elementelor.

Compușii elementelor grupei sînt paramagnetici și diferit clorați, mai ales în cazul vanadiului.

Din comportarea acestor elemente se observă că :

— la numere inferioare de oxidare, ele au funcție de metal, formînd cationi a căror stabilitate descrește de la vanadiu la tantal (vanadiul manifestă tendința să formeze în locul cationilor simpli, cationi complecși VO^+ și VO^{2+});

— la numere superioare de oxidare, ele manifestă caracter nemetalic, formînd combinații covalente (ca și elementele grupei a V-a principale).

O dată cu creșterea numărului de ordine descrește caracterul nemetalic al elementelor; astfel, acidul vanadic, H_3VO_4 , este un acid slab, din care cauză formează cu ușurință poliacizi, iar acizii niobic și tantalic sînt și mai slabi decît acidul vanadic (mai slabi decît acidul carbonic).

Proprietățile fizice ale elementelor din grupa a V-a secundară sînt arătate în tabela 47.

Tabela 47

Caracteristicile elementelor din grupa a V-a secundară
a sistemului periodic

Caracteristici	Vanadiu V	Niobiu Nb	Tantal Ta
Numărul atomic	23	41	73
Configurația electronică exterioară	$3d^3 4s^2$	$4d^4 5s^1$	$5d^3 6s^2$
Masa atomică	50,942	90,906	180,948
Densitatea (s), g/cm ³	6,1	8,4	16,6
Punctul de topire, °C	1 900	2 415	2 996
Punctul de fierbere, °C	3 450	3 300	5 425
Potențialul de ionizare, eV	6,74	6,77	6,00
Electronegativitatea (Pauling)	1,6	1,6	1,5
Raza de covalență, Å	1,17	1,37	1,37
Raza ionică ¹⁾ (pt. X^{5+}), Å	0,59	0,70	0,73

¹⁾ Rază teoretică

Vanadiul, niobiul și tantalul sînt metale cu aspect argintiu, care cristalizează în sistemul cubic, avînd rețele cubice centrate intern, ca și metalele alcaline. Sînt foarte rezistente față de agenții chimici. Pot absorbi cantități mari de hidrogen pe care îl cedează la temperaturi înalte.

VANADIUL, V

Vanadiul se găsește mult răspîndit în natură (0,02 %), deși în concentrații mici. Dintre mineralele importante pentru obținerea vanadiului trebuie menționat *patronitul*, o sulfură de vanadiu cu conținut variabil de sulf, *vanadinitul*, $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$, și *carnotitul*, un vanadat de potasiu și uranil, $\text{K}(\text{UO}_2) \cdot \text{VO}_4 \cdot \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$. Cantități mici de vanadiu se găsesc și în unele mine-reuri de plumb, cupru și fier.

Țări bogate în minereuri de vanadiu sînt : Peru, Rodezia, America de Nord, Mexic etc.

Pentru obținerea vanadiului din minereuri, acestea se topesc în cup-toare împreună cu un fondant; vanadiul trece în zgură, care este prelucrată mai departe. Întrucît prepararea vanadiului pur prezintă greutate, deoarece reducătorii obișnuiți în metalurgie — cărbunii — reduc mineralul numai pînă la monoxid de vanadiu, VO , din zgură se prepară direct aliajul

de vanadiu cu fier, *ferovanadiul* (fie în cuptor electric, fie pe cale aluminotermică).

Vanadiul de înaltă puritate se obține din iodură de vanadiu, prin descompunere pe filament incandescent (după metoda van Arkel și de Boer).

Vanadiul este un metal dur, cu aspect de oțel, care se poate prelucra bine. Are punct de topire înalt; acesta poate fi crescut prin adaosuri mici de carbon (interstițial). De exemplu, vanadiul conținând 10% C se topește la circa 2700°C. Metalul pur se aseamănă cu titanul. În stare compactă, nu este atacat de aer, apă și agenți alcalini, dar este atacat de acizi oxidanți (apa regală, acidul azotic și acidul sulfuric concentrat). Sub formă de pulbere, vanadiul arde în oxigen formînd pentoxid de vanadiu, V_2O_5 . Cu azotul formează nitrura VN; prin topire cu siliciu în cuptor electric rezultă siliciurile de vanadiu, V_2Si și VSi_2 , foarte dure și rezistente. Cu carbonul, la temperatură ridicată, formează carburile de vanadiu, V_2C și VC, care se caracterizează printr-o duritate mai mare decît 9. De asemenea, ca și titanul, vanadiul adăugat aliajelor de fier, are rol de dezoxidant.

Vanadiul avînd proprietatea de a mări duritatea, maleabilitatea și rezistența la lovire a oțelurilor sau fontelor cu care se aliază, este întrebuințat mai ales în industria motoarelor de aviație și automobile, în aparate pentru temperatură și presiune mare, la confecționarea cazanelor pentru abur supraîncălzit, a blindajelor, arcurilor etc.

COMBINAȚIILE VANADIULUI

Vanadiul formează cu oxigenul mai mulți oxizi: VO — *monoxidul de vanadiu* sau *oxidul de vanadiu (II)*, V_2O_3 — *trioxidul de vanadiu* sau *oxidul de vanadiu (III)*, VO_2 — *bioxidul de vanadiu* sau *oxidul de vanadiu (IV)*, V_2O_5 — *pentoxidul de vanadiu* sau *oxidul de vanadiu (V)*, care reprezintă cele patru grade de oxidare cu care poate apare vanadiul în combinațiile sale. La acești oxizi, pe măsura creșterii numărului de oxidare, caracterul acid se accentuează în dauna caracterului bazic; monoxidul de vanadiu este un oxid bazic, bioxidul de vanadiu are caracter amfoter, iar pentoxidul de vanadiu este o anhidridă acidă.

Oxizii vanadiului au activitate catalitică în reacții de oxidare, din care cauză sînt întrebuințați în industrie.

De la fiecare din oxizi derivă diferite combinații. Combinațiile vanadiului se transformă cu ușurință unele în altele și au colorații variate.

Prin reducerea compușilor vanadiului (V) cu zinc, în mediu acid, sau cu amalgam de sodiu, în absența aerului, se pot obține soluții colorate în violet, în care vanadiul se găsește ca ion V^{2+} . Acest ion se caracterizează prin puterea reducătoare, asemănîndu-se cu ionul Cr^{2+} ; soluțiile sale absorb cu mare ușurință oxigenul din aer.

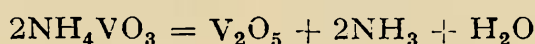
La o reducere mai moderată a compușilor vanadiului (V) sau prin oxidarea compușilor ionului V^{2+} , se obțin compuși ai vanadiului (III). Aceștia pot conține fie cationul V^{3+} , fie cationul complex $[VO]^+$. Soluțiile

lor sînt verzi și au de asemenea putere reducătoare, dar mai slabă decît cele care conțin ionul V^{2+} . La aceste numere de oxidare corespund alaunii și sărurile complexe (similare celor ale Cr^{3+} și Mn^{3+}).

Compușii vanadiului (IV) conțin în soluție cationul complex *pervanadil*, $[VO]^{2+}$. Soluțiile lor au culoare albastră. Sărurile au putere reducătoare slabă, așa încît pot fi păstrate la aer.

Dintre compușii vanadiului, cei mai importanți sînt aceia ai vanadiului (V). Mulți din ei sînt izomorfi cu compușii fosforului și arsenului.

Pentoxidul de vanadiu, V_2O_5 , se obține în mod obișnuit prin calcinarea așa-numitului metavanadat de amoniu :



Este o pulbere de culoare roșie-portocalie, care se topește la circa $650^\circ C$. Este foarte toxic. Are caracter de agent slab de oxidare. Pentoxidul de vanadiu este puțin solubil în apă (circa 0,007 g/l) formînd soluții galben deschise de acizi vanadici. Deși are caracter mai mult acid și deci este solubil în baze, pentoxidul de vanadiu se dizolvă și în acizi.

În soluțiile rezultate prin tratarea pentoxidului de vanadiu cu baze, în funcție de pH se găsesc diferite specii de vanadați hidratați. Gradul lor de hidratare nu este însă bine cunoscut, din care cauză se obișnuiește să fie notați cu cea mai simplă formulă posibilă, fără apă de hidratare.

Cînd soluțiile sînt puternic bazice se formează ioni de vanadat, VO_4^{3-} . Pe măsură ce scade bazicitatea rezultă specii dinucleare și trinucleare care se notează $[V_2O_6(OH)]^{3-}$ și $[V_3O_9]^{3-}$. Cînd pH-ul este sub circa 6,8 precipită V_2O_5 hidratat.

„Vanadații“ solizi pot fi cristalizați din soluție la un pH mai mare. Ei au o varietate de compoziție ca, de exemplu, $M_3^IVV_5O_{14}$, $M_2^IVHV_5O_{15}$; structurile lor nu sînt cunoscute.

La tratarea pentoxidului de vanadiu cu acizi rezultă specii complexe dintre care cele mai probabile sînt decanucleare, $[H_nV_{10}O_{23}]^{(6+n)-}$. Cînd pH-ul este mic (1 — 2) se formează mai mult ionul pervanadil, VO_2^+ .

Pentoxidul de vanadiu are acțiune catalitică, din care cauză este folosit în multe reacții de oxidare, la fabricarea acidului sulfuric etc.

NIOBIUL, Nb și TANTALUL, Ta

Niobiul (numit în unele țări și *columbiu*) și tantalul apar în natură în concentrații mici, în amestecuri izomorfe de niobat de fier, $Fe(NbO_3)_2$, și tantalat de fier, $Fe(TaO_3)_2$, care poartă numele de *niobit* (sau *columbit*) sau *tantalit*, după cum predomină unul din elemente. Uneori se găsesc în amestec cu pămînturi rare.

Cele mai bogate zăcămintele de niobiu și tantal (zăcămintele de *loparit*) se găsesc în S.U.A., Finlanda, Congo, Australia și U.R.S.S.

Pentru obținerea compușilor acestor metale, minereul se supune unei topituri alcaline (cu sulfat de potasiu); oxizii de niobiu și tantal rămîn sub formă de reziduu insolubil în apă. Prin tratare cu acid fluorhidric sînt transformați în fluoruri complexe, solubile, care apoi se supun unei cristalizări fracționată sau se supun electrolizei în stare topită în vederea reducerii la metale.

Niobiul este un metal cenușiu, lucios, mai puțin maleabil decât tantalul și cu punct de fierbere mai scăzut; de aceea, la calcinare în vid, niobiul se pulverizează. Este stabil la aer; încălzit peste 900°C arde transformându-se în Nb_2O_5 . Nu este atacat decât de acidul fluorhidric și de hidroxizii alcalini în stare topită, cum și de azotatul de potasiu topit. Acizii oxidanți îl pasivizează.

Un adaos de 1—4% Nb în oțeluri le îmbunătățește considerabil rezistența la temperaturi înalte. Oțelurile cu niobiu sînt folosite pentru construcția de cazane de înaltă presiune și pentru piese industriale care sînt supuse temperaturilor ridicate.

Tantalul se aseamănă mult cu niobiul ca proprietăți. El se caracterizează prin duritate, maleabilitate, punct de topire foarte înalt și o mare rezistență față de agenții chimici. Este atacat numai de acidul fluorhidric și, în mai mică măsură, de hidroxizi alcalini în stare topită. La temperaturi înalte și în stare fin divizată reacționează cu clorul, oxigenul etc.

Datorită proprietăților sale mecanice și rezistenței sale chimice, tantalul este potrivit pentru confecționarea de aparate și ustensile de chirurgie (contactul tantalului nu irită țesutul viu), cu tendința de a înlocui platina, care este mai scumpă, pentru filiere de mătase artificială și, mai ales, pentru tuburi electronice.

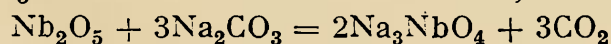
În ultimul timp, tantalul a început să fie întrebuințat pentru fabricarea electrozilor din redresoarele de curent alternativ. Aliaje de cupru și tantal înlocuiesc uneori aurul și sînt folosite pentru rezistența lor față de agenții chimici.

În combinațiile lor, niobiul și tantalul sînt predominant pentavalenți și manifestă caracter slab nemetalic.

Dintre combinațiile niobiului și tantalului, mai importante pentru tehnică sînt carburile, care, datorită durității lor foarte mari și temperaturii înalte de topire, se pot folosi pentru confecționarea unor unelte pentru așchiere rapidă.

Pentoxizii de niobiu, Nb_2O_5 , și de tantal Ta_2O_5 , sînt pulberi albe obținute prin deshidratarea acizilor „niobic” sau „tantalic” sau prin prăjirea unor compuși ai acestor metale (de exemplu sulfurile) în exces de oxigen. Sînt substanțe relativ inerte; solubilizarea lor se face prin topire cu hidroxizi sau cu carbonați alcalini sau prin tratare cu acid fluorhidric concentrat. Nu sînt atacați de alți acizi.

Prin topirea Nb_2O_5 cu carbonat de sodiu se obține un ortoniobat de sodiu:

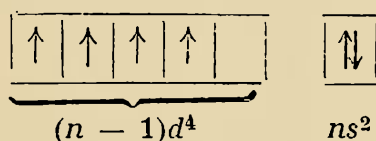


La tratarea acestuia cu apă se obține un reziduu, dar nu de ortoniobat, ci de metaniobat, NaNbO_3 . Se cunosc și alți niobați, de exemplu de fier, mangan etc., avînd compoziția $\text{M}^{\text{I}}(\text{NbO}_3)_2$. Ei nu conțin însă ioni de „niobat”, ci sînt oxizi micști de metale. La neutralizarea soluțiilor alcaline de niobați și tantalati [sau la tratarea halogenilor de Nb(V) și Ta(V) cu apă] se obțin precipitate gelationase de acizi „niobic” și „tantalic”. Acestea sînt de fapt pentoxizi hidratați și se dizolvă în baze tari sau acid fluorhidric.

GRUPA A VI-A SECUNDARĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

Elementele *crom*, Cr, *molibden*, Mo, și *wolfram*, W, formează grupa a VI-a secundară a sistemului periodic. Atomii lor au configurația electronică caracteristică :



Cei șase electroni conferă elementelor grupei numărul maxim de oxidare, șase, ca de exemplu în oxizii superiori, XO_3 .

Elementele grupei a VI-a secundare avînd, ca și alte elemente de tranziție, electroni *d* în penultimul strat electronic, pot manifesta mai multe grade de oxidare, cuprinse între 2 și 6, atît pare cît și impare.

Compușii acestor elemente sînt paramagnetici (v. „Proprietățile metalelor”) și colorați, mai ales cei ai cromului.

Ca și în cazul grupelor secundare a V-a și a IV-a, se observă că :

— la numere inferioare de oxidare elementele formează combinații ionice în care au rol de cation, pe cînd la numere superioare de oxidare elementele manifestă caracter nemetalic, formînd compuși covalenți ;

— pe măsura creșterii masei atomice scade stabilitatea ionilor în care elementele au numere inferioare de oxidare ;

— de asemenea, pe măsura creșterii masei atomice, caracterul nemetalic al elementelor grupei slăbește repede ; astfel, oxoacizii de tipul H_2XO_4 sînt din ce în ce mai slabi, din care cauză pot condensa formînd poliacizi.

Prin ansamblul proprietăților lor, molibdenul și wolframul sînt foarte asemănători, depărtîndu-se în oarecare măsură de crom, caracteristică întîlnită și în grupa a V-a secundară (niobiu-tantal), cum și în a IV-a secundară (zirconiu-hafniu).

Proprietățile fizice ale elementelor grupei a VI-a secundare sînt arătate în tabela 48. Se observă punctele foarte înalte de topire și de fierbere ale acestor metale.

Tabela 48

Caracteristicile elementelor din grupa a IV-a secundară a sistemului periodic

Caracteristici	Crom Cr	Molibden Mo	Wolfram W
Numărul atomic	24	42	74
Configurația electronică exterioară	$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$	$5d^4 6s^2$
Masa atomică	51,996	95,94	183,85
Densitatea (s), g/cm ³	7,19	10,20	19,30
Punctul de topire, °C	1875	2610	3410
Punctul de fierbere, °C	2665	5560	5930
Potențialul de ionizare, eV	6,76	7,18	7,98
Electronegativitatea (Pauling)	1,6	1,8	1,7
Raza de covalență, Å	1,16	1,31	1,32
Raza ionică (pt. X ⁶⁺), Å	0,52	0,62	0,68

Cu oxigenul, elementele grupei formează mai mulți oxizi, dintre care oxidul superior este de tipul XO₃. Caracteristică este capacitatea trioxizilor de a forma săruri cu oxizi bazici. Tăria acizilor derivați de la trioxizi scade cu creșterea numărului atomic.

Cu cît elementele au numere inferioare de oxidare, cu atît hidroxizii lor au caracter mai accentuat bazic.

Cromații, molibdații și wolframații au compoziție similară sulfatilor.

La elementele acestor grupe se mai observă tendința de a forma combinații care conțin mai mulți echivalenți de anhidridă acidă la un echivalent de anhidridă bazică, adică pot forma săruri de *poliacizi*. Astfel, cromul, în afară de cromați, M₂^ICrO₄, adică M₂O · CrO₃, mai formează *policromați*; la molibden și wolfram se cunosc de asemenea *polimolibdați*, respectiv *poliwolframați*.

O caracteristică a acestor elemente este formarea unor combinații complexe. Astfel, cromul (III) poate adăuna amoniac sau derivați ai acestuia formînd ammine; molibdenul și wolframul, sub formă de anioni MoO₄²⁻ sau WO₄²⁻ (respectiv Mo₃O₁₀²⁻ sau W₃O₁₀²⁻), se pot adăuna fosforului din acidul fosforic sau siliciului din acidul silicic sau borului din acidul boric, formînd *heteropoliacizii* respectivi.

Cromul, molibdenul și wolframul se combină, la temperaturi înalte, cu halogenii, fosforul, carbonul, siliciul și borul; nu formează combinații

cu hidrogenul. Aceste metale formează cu oxidul de carbon combinații cu compoziția $M^{VI}(CO)_6$, numite *hexacarbonili*, cristale incolore, insolubile în apă, dar solubile în benzen.

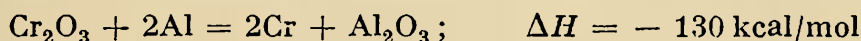
Cromul, molibdenul și wolframul, datorită proprietăților lor, sînt folosiți la alierea oțelurilor, cărora le imprimă calități mecanice și anticorozive.

CROMUL, Cr

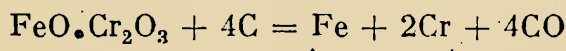
Răspîndire în natură. Cromul se găsește răspîndit în natură sub formă de combinații, mai ales sub formă de *cromit*, $FeO \cdot Cr_2O_3$, și de *crocoiză*, $PbCrO_4$. De multe ori cromul însoțește aluminiul în mineralele acestuia.

Zăcămintele importante de cromit sînt în U.R.S.S. (Urali), Africa de Sud, America de Nord, Asia Mică, Ungaria etc. La noi în țară există zăcămintele de cromit lângă Dunăre, în Banat.

Preparare. Cromul pur se obține din oxid de crom prin aluminotermie :



De obicei, în tehnică se folosește ca materie primă cromitul, deoarece nu se urmărește obținerea metalului pur, ci a aliajului său cu fierul, *fero-cromul*. În acest scop, cromitul se reduce cu cărbune, în cuptoare electrice :



Proprietăți. Cromul este un metal alb-argintiu, foarte dur, însă fărîmicios; are un punct de topire înalt. Se poate lustrui bine obținîndu-se o suprafață argintie foarte strălucitoare. În stare compactă este de o deosebită rezistență la agenții atmosferici și la oxidare, chiar la temperaturi mai ridicate. Nu arde în oxigen decît la temperaturi peste 2 000°C. La temperaturi înalte se combină direct cu halogenii, sulful, azotul, carbonul, siliciul și cu unele metale. Cromul este atacat de acidul clorhidric sau de acidul sulfuric diluat. Față de acidul azotic și apa regală cromul devine pasiv din cauza formării unui strat de oxid insolubil în acizi.

Din cauza poziției lui în seria tensiunilor electrochimice, cromul poate înlocui multe metale din soluțiile sărurilor lor, de exemplu cuprul, staniul, nichelul. Tot din această cauză poate descărca ioni de hidrogen, de unde rezultă activitatea lui față de acizi. În stare pasivă însă, cromul este mult deplasat spre dreapta în seria tensiunilor, astfel încît se comportă ca un metal nobil.

În stare fin divizată, cromul este mult mai activ; se aprinde cu ușurință în aer și este atacat puternic de acizi.

Întrebuințări. Cromul se întrebuințează pentru acoperirea altor metale cu un strat fin de crom, făcîndu-le rezistente față de agenții atmosferici și chimici și în același timp atrăgătoare ca aspect. Depunerea stratului de crom peste alte metale se face prin electroliză și poartă numele de *cromaj* sau *cromare*.

Cel mai mult este întrebuințat cromul pentru obținerea unor oțeluri speciale caracterizate prin mare rezistență și duritate, folosite pentru

construirea ustensilelor sau pieselor de mașini foarte solicitate, de exemplu bile pentru rulmenți. (La fabricarea oțelurilor speciale, — inoxidabile —, nu se adaugă crom pur, ci ferocrom, cu 50—70 % Cr și un procent cât mai mic de carbon.)

Uneori, în compoziția oțelurilor cu crom se mai adaugă și un al treilea metal, de exemplu nichel, wolfram sau molibden. Asemenea oțeluri ternare sînt rezistente la coroziune; de aceea se folosesc la construcția de aparate și rezervoare în industria chimică.

În industria electrotehnică se folosesc rezistențe electrice pentru cup-făcute dintr-un aliaj de Fe-Ni-Cr, numit *nichel-crom* (sau *nicrom*).

COMBINAȚIILE CROMULUI

În combinațiile sale, cromul poate manifesta mai multe numere de oxidare (tabela 49).

Tabela 49

Combinațiile cromului					
Număr de oxidare	Oxizi		Hidroxizi	Ioni în soluție	
	Formulă	Caracter	Formulă	Formulă	Culoare
+2	CrO	bazic		Cr ²⁺	albastră
+3	Cr ₂ O ₃	amfoter	Cr ₂ O ₃ · xH ₂ O	{ Cr ³⁺ [CrO ₂] ⁻	verde sau violetă
+6	CrO ₃	acid	H ₂ CrO ₄	[CrO ₄] ²⁻	galbenă

Numărul de oxidare maxim +6 corespunde poziției elementului în sistemul periodic. Numerele de oxidare +2 și +3 sînt datorite participării unuia sau a doi electroni din nivelul 3d, în afara electronului 4s¹. În puține cazuri, cromul poate forma combinații în care manifestă numerele de oxidare +5 și +4; foarte rar poate avea numărul de oxidare +1.

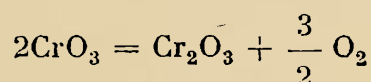
Cromul (VI), care există numai în specii ca CrO₃, CrO₄²⁻ și CrO₂F₂, este puternic oxidant.

Cu elemente din grupa VI-a principală, cromul se aseamănă prin aciditatea trioxidului. Starea cea mai stabilă și importantă este Cr(III).

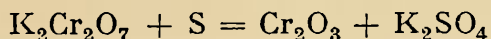
COMBINAȚIILE CROMULUI CU OXIGENUL

OXIZII CROMULUI

Oxidul de crom(III) sau *oxidul cromatic*, Cr₂O₃, este cea mai stabilă combinație a cromului. Se obține fie prin descompunerea termică a anhidridei cromice :



fie prin calcinarea unui amestec de bicromat alcalin cu sulf sau cu cărbune :



Este o pulbere verde, insolubilă în apă. Se dizolvă în diferite topituri, dându-le culoarea verde caracteristică (de exemplu smaragdul este colorat în verde de către oxidul cromic).

Prin topirea oxidului cromic cu oxizii unor metale, de obicei bivalente, mai puternic bazice, se obțin combinații cristaline, oxizi metalici micști de compoziție $\text{M}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (care înainte au fost considerate cromati(III) și notați $\text{M}^{\text{II}}[\text{CrO}_2]_2$. Ei au structura cristalină a *spinelilor*. Cel mai important reprezentant este *cromitul*, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$.

Oxidul de crom are întrebuințări ca pigment verde (sub numele de *verde de crom*), la imprimarea biletelor de bancă, în industria sticlei, ceramicii cernelurilor, vopselelor etc. (culorile de verde de crom au rezistență mare la agenții atmosferici și la schimbări de temperatură).

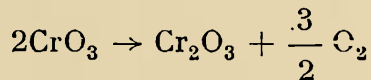
Oxidul de crom(III) hidratat, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, uzual numit hidroxid cromic, se obține dacă se tratează soluția unei sări de Cr(III) cu ioni OH^- . Este un precipitat albastru-cenușiu, care are proprietățile unui gel și poate forma soluții coloidale. El reacționează cu acizi formînd săruri cromice $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, cum și cu hidroxizi alcalini formînd săruri ce conțin cromul drept component anionic. Prin urmare, oxidul cromic hidratat este amfo-ter, ca și hidroxidul de aluminiu.

Oxidul de crom sau trioxidul de crom (VI), CrO_3 , se obține prin tratarea cromatilor sau bicromatilor alcalini cu acid sulfuric concentrat :



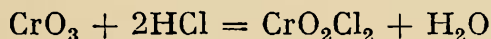
sub formă de cristale prismatice de culoare roșie închisă.

Trioxidul de crom este foarte higroscopic ; se dizolvă cu ușurință în apă. Prin încălzire puternică, trioxidul de crom se descompune în oxid cromic și oxigen :



Este deci un oxidant puternic. Puterea oxidantă a trioxidului de crom este atît de mare, încît dacă vine în contact cu alcool sau eter, le aprinde.

Prin tratarea trioxidului de crom cu acid clorhidric rezultă *clorura de cromil*, CrO_2Cl_2 :



un lichid de culoare roșie, care este un puternic agent de oxidare.

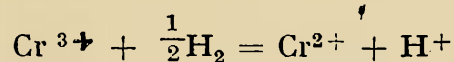
Trioxidul de crom este foarte toxic (ca și acizii cromici și sărurile lor).

Soluțiile lui colorează pielea în cafeniu, întărind-o apoi ; pe această acțiune se bazează întrebuințarea lui pentru prepararea secțiunilor pentru studii microscopice sau preparate anatomice, cum și la tăbăcirea rapidă a pieilor.

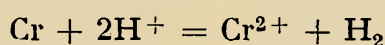
ALTE COMBINAȚII ALE CROMULUI

COMBINAȚIILE CROMULUI (II)

Combinațiile cromului (II) se obțin prin reducerea combinațiilor cromului (III), de exemplu cu zinc în soluție acidă :



sau prin oxidarea cromului metalic, de exemplu, prin tratare cu acizi :



Soluțiile combinațiilor de crom(II) sînt colorate în albastru-azur ; sărurile anhidre de crom(II) au alte culori.

Combinațiile cromului(II) prezintă asemănări cu combinațiile elementelor de tranziție vecine : mangan(II), fier(II), cobalt(V), nichel(II). Ele sînt însă mai puțin stabile și mai puternic reducătoare. Astfel, în contact cu aerul trec imediat în combinații ale cromului (III). Această trecere are loc chiar în soluții apoase.

Pentru puterea lor reducătoare sînt folosite în industria coloranților.

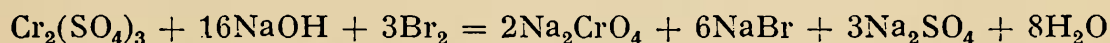
COMBINAȚIILE CROMULUI (III)

Combinațiile cromului(III) derivă de la oxidul cromic, Cr_2O_3 , care are caracter amfoter. Ele manifestă tendință accentuată să formeze complecși, din care cauză de multe ori în soluții nu dau reacțiile caracteristice ionilor Cr^{3+} . Acești ioni, în soluții diluate, se găsesc sub formă hidratată. Din moleculele de apă legate în ionul complex, șase molecule sînt mai strîns legate de ionul central și de acea sărurile care cristalizează din soluție au compoziția $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_3$. Ele sînt colorate violet.

Sărurile ionului Cr^{3+} hidratate au multe asemănări cu sărurile aluminului : formează alauni, hidrolizează în soluție apoasă, tind să formeze complecși în care au numărul de coordinație șase etc.

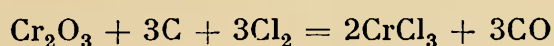
Cauza acestei asemănări este valența identică, cum și dimensiunea foarte apropiată a razei ionice (la $\text{Cr}^{3+} = 0,65 \text{ \AA}$; la $\text{Al}^{3+} = 0,57 \text{ \AA}$).

Sărurile cromului(III) în soluție alcalină pot fi oxidate cu ușurință de către clor, brom, hipocloriți, apă oxigenată etc., formînd cromati. Astfel, dacă o soluție de sulfat de crom, alcalinizată cu o soluție de hidroxid de sodiu în exces (pînă la dispariția precipitatului de hidroxid cromic), se tratează cu o cantitate mică de apă de brom, soluția devine galbenă din cauza formării cromatului de sodiu :

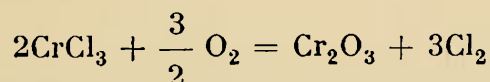


Clorura de crom(III) sau *clorura cromică*, CrCl_3 , se poate obține în stare anhidră trecînd un curent de clor peste crom metalic încălzit sau

peste un amestec de oxid cromic și cărbune :



Este o substanță cristalină de culoare roșie-violetă, care prin calcinare la aer trece în oxid cromic :



În apă și alcool este insolubilă la rece. La fierbere și în prezența unui adaos de reducător (de exemplu de CrCl_2) se dizolvă energic în apă, cu dezvoltare de căldură ; soluția obținută este de culoare verde. Prin evaporare se separă cristale de culoare verde închisă de clorură cromică hidratată, care are compoziția $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Dacă în soluția clorurii cromice (sau a unei alte sări cromice) se introduce un curent de acid clorhidric gazos, la temperaturi sub 0°C , precipită o clorură cromică de culoare albastră-violetă, care are compoziția $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

Se mai cunoaște o clorură cromică hidratată, intermediară, și anume $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$, de culoare verde deschisă.

Cele trei cloruri cromice sînt *izomeri de hidratare* (v. „Combinatii complexe“).

De la clorura de crom (III) se mai cunosc un număr mare de combinații complexe.

Sulfatul de crom (III) sau *sulfatul cromic* se cunoaște atît sub formă anhidră, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, o pulbere de culoare roz, solubilă în apă numai în prezența unui reducător, cît și sub formă hidratată, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, de culoare violetă.

Prin încălzire, soluțiile violete devin verzi ; se formează hidrați mai săraci în apă de hidratare. Ca și în cazul clorurilor, acești sulfati cromici se deosebesc între ei nu numai după culoare, ci și prin reacții ; ei sînt hidrați izomeri. Astfel, sulfatul de culoare violetă conține toți radicalii sulfat legați ionogen : $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. (Ei precipită în întregime ca sulfat de bariu la tratarea soluției de sulfat cromic cu clorură de bariu.)

Alaunul de crom, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, se obține prin reducerea bicromatului de potasiu. Ca și alaunul de aluminiu, cristalizează în octaedre, dar este de culoare violetă închisă. Este solubil în apă. Alaunul de crom este utilizat în tăbăcărie (la tăbăcirea pieilor cu crom) și în imprimăria textilă (ca mordant).

Amminele cromului sînt săruri complexe în care de ionul central de crom(III) sînt legate șase molecule de amoniac, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, formînd ionul de hexaamminocrom (III). Legarea moleculelor de amoniac de atomul central de crom se face coordinativ. Din cauza acestei legături puternice, ionul de hexaamminocrom (III) se menține în soluție ; numai după un timp moleculele de amoniac sînt înlocuite treptat cu molecule de apă, pînă cînd, în final, rezultă ionul de hexaacvocrom (III), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. De aceea există o gamă întreagă de complecși, cu compoziția intermediară între $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ și $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

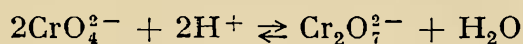
De asemenea se cunosc complecși ai cromului în care o parte din grupele NH_3 sînt înlocuite cu H_2O și altă parte cu radicali acizi, grupe OH, apoi cu amine, piridină, alcooli, fenoli etc. Există și complecși ce conțin mai mulți atomi centrali de crom (uniți între ei prin grupe OH). Numărul combinațiilor complexe derivate de la cromul (III) este de aceea foarte mare (peste 2 000).

COMBINAȚIILE CROMULUI (VI)

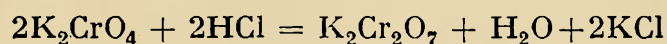
Combinațiile cromului (VI) derivă de la trioxidul de crom, CrO_3 , care este o anhidridă acidă.

Acizii cromici nu s-au putut separa încă; ei se cunosc numai în soluție apoasă. Sărurile lor se cunosc însă în stare liberă.

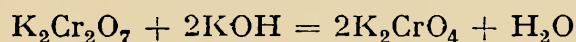
Cromații, mai exact cromații(VI), corespund formulei generale $\text{M}_2^{\text{I}}\text{CrO}_4$. Ei sînt de culoare galbenă, spre deosebire de *bicromați*, $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Cr}_2\text{O}_7$, care sînt de culoare portocalie; se mai cunosc *tricromații*, $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, care sînt de culoare roșie și *tetracromații*, $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Cr}_4\text{O}_{14}$, care sînt bruni. Cromații alcalini sînt solubili în apă, spre deosebire de cromații de plumb și ai altor metale grele [analog cu combinațiile sulfului(VI)]. Soluțiile de cromați și bicromați pot exista într-un echilibru care poate fi deplasat într-un sens sau altul:



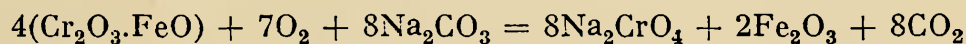
Adăugarea unui acid mărește concentrația ionilor H^+ și conduce reacția spre dreapta, de exemplu:



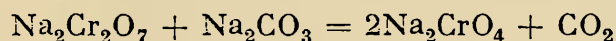
Adăugarea unei baze leagă ionii H^+ și conduce reacția spre stînga, de exemplu:



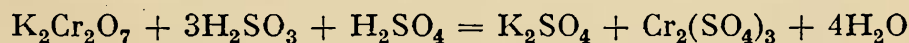
În industrie, ca materie primă pentru prepararea cromaților se folosește *cromitul*. Acesta se calcinează cu un amestec de var și carbonat de sodiu, la 1100—1300 °C:



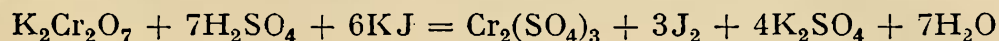
Varul adăugat servește pentru realizarea porozității produsului ce trebuie supus calcinării. Prin tratarea bicromaților cu un carbonat alcalin se obțin cromații respectivi:



Bicromații în soluții acide fiind agenți de oxidare puternici pot oxida, de exemplu, sulfurul din acidul sulfuros:



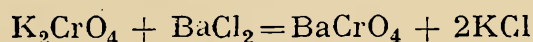
sau iodul din iodura de potasiu:



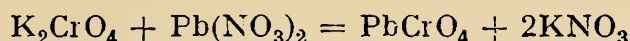
Cromații în soluție bazică sînt agenți de oxidare mai slabi.

În reacțiile de oxidare a diferitelor substanțe, cromul de la numărul de oxidare +6 este redus la numărul de oxidare +3.

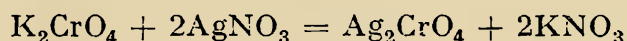
Prin tratarea soluțiilor unui cromat sau bicromat alcalin cu soluțiile unor săruri de metale grele se obțin de multe ori precipitate colorate. Astfel, cu o soluție de clorură de bariu se formează un precipitat galben de *cromat de bariu*:



Cu o soluție de azotat de plumb se formează un precipitat galben de *cromat de plumb* :



Cu o soluție de azotat de argint se formează un precipitat roșu închis de *cromat de argint* :



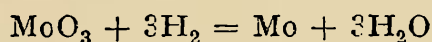
Cromații metalelor grele sînt utilizați ca pigmenți de crom. Astfel, *galbenul de crom* este cromatul neutru de plumb, PbCrO_4 ; *roșul de crom* este un cromat bazic de plumb, $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$; *portocaliul de crom* este un amestec de cromat neutru și cromat bazic de plumb; *galbenul de zinc* este o sare dublă de cromat de zinc și bicromat de potasiu, $3\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Pigmenții de crom sînt rezistenți la aer și umiditate și au o bună putere de acoperire. Sînt însă toxici.

Bicromații se utilizează în tăbăcirea rapidă cu crom, ca oxidanți în chimia organică, în pirotehnie (ca înlocuitori ai cloratului de potasiu), la înălbirea uleiurilor și cerurilor, la prepararea gelatinei cu crom pentru zincografie (după iradiere cu lumină această gelatină devine impermeabilă față de apă) etc.

MOLIBDENUL, Mo

Molibdenul se găsește în natură mai ales sub formă de *molibdenit* (sulfură de molibden, MoS_2), și *wulfenit* (molibdat de plumb, PbMoO_4). Urme de molibden se găsesc în toate plantele și chiar în corpul animal.

Molibdenul se extrage de obicei din molibdenit. Acesta se supune flotației pentru îmbogățire, după care sulfura se transformă în oxid (prin prăjire). Oxidul se reduce cu hidrogen la molibden metalic :



Deoarece molibdenul are punctul de topire foarte înalt, metalul se obține sub formă de pulbere. Aceasta se presează în bastonașe, care apoi sînt supuse unui curent electric alternativ, în atmosferă de hidrogen; prin încălzire pînă aproape de topire, metalul devine compact.

Molibdenul, sub formă compactă, este un metal cu luciu argintiu, dur, greu fuzibil și stabil la aer; la temperaturi ridicate se oxidează în curent de oxigen, formînd oxidul de molibden, MoO_3 . De asemenea, reacționează la temperatura obișnuită cu fluorul, iar la temperatură înaltă cu clorul și bromul; cu carbonul formează carburi foarte dure.

Oxidul de carbon, sub presiune înaltă, reacționează cu molibdenul în stare de pulbere și rezultă un hexacarbonil, $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Acizii minerali diluați nu îl atacă; acidul azotic și acidul sulfuric concentrat îl pasivizează. Este atacat de un amestec de acid azotic și acid fluorhidric.

Molibdenul în stare pură este folosit pentru confecționarea de anticatozi în tuburile pentru raze X și de electrozi pentru susținerea firelor de wolfram în becurile electrice; înlocuiește bine platina pentru contacte electrice.

Aliajul molibdenului cu fierul, *fermolibdenul*, care se obține în cup-tor electric prin topirea oxidului de molibden cu oxid de fier și cărbune, adăugat în cantități mici oțelului îi conferă mare duritate și rezistență; de aceea, el este folosit pentru oțeluri speciale, pentru tunuri, blindaje, cupole etc., cum și la prepararea oțelurilor rapide și antiacide.

COMBINAȚIILE MOLIBDENULUI

Deși se cunosc diferiți oxizi ai molibdenului cuprinși în seria MoO_2 - MoO_3 , importanță practică au *trioxidul de molibden*, MoO_3 , și *molibdații* care derivă de la acesta.

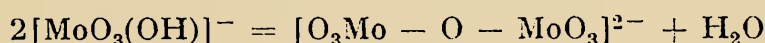
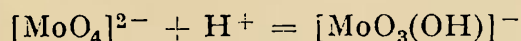
Trioxidul de molibden, MoO_3 , se obține prin încălzirea la aer a molibdenului, sulfurii de molibden sau a altor compuși, mai ales a molibdatului de amoniu. Este o pulbere albă care la încălzire devine galbenă. Reacționează cu hidroxizii alcalini, cu hidroxidul de amoniu și cu carbonații alcalini, formînd *molibdați*. Cu apa reacționează foarte puțin (solubilitatea în apă a MoO_3 este 0,2 %).

Trioxidul de molibden dihidratat, $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, rezultă în timp, ca un precipitat galben cristalin, la tratarea soluțiilor de molibdat de amoniu cu acid azotic. Se cunoaște și $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aceste substanțe au fost considerate a fi acidul molibdenic, dar nu s-a reușit să se pună în evidență nici un compus cu compoziția H_2MoO_4 .

Molibdații cei mai simpli au compoziția corespunzătoare formulei $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{MoO}_4]$, adică conțin 1 mol MoO_3 la 1 mol $\text{M}_2^{\text{I}}\text{O}$; majoritatea molibdaților conțin însă mai mulți moli MoO_3 la 1 mol $\text{M}_2^{\text{I}}\text{O}$, adică sînt *polimolibdați* (VI).

După cum *poliacizii molibdenului* sînt de două tipuri: 1) *izopoliacizi*, care conțin numai molibden, oxigen și hidrogen și 2) *heteropoliacizi*, care conțin unul sau doi atomi de alt element alături de molibden, oxigen și hidrogen, se deosebesc: izopolimolibdați și heteropolimolibdați.

Izopolimolibdații rezultă la acidularea unei soluții de molibdat (alcalin sau de amoniu):

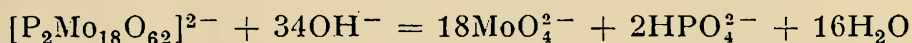


Cînd pH-ul soluției de molibdat se potrivește la circa 6, începe polimerizarea cu formare de ion *paramolibdat*, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$:



Se mai cunosc și alți *izopolimolibdați*, de exemplu, *metamolibdați*, $M_2^I \cdot 4MoO_3 \cdot nH_2O$, care sînt *tetramolibdați*, cum și *octamolibdați*, $[Mo_8O_{26}]^{6-}$ etc.

Heteropolimolibdații rezultă la acidularea unei soluții de molibdat care mai conține alți oxoanioni (de exemplu PO_4^{3-} , SiO_4^{4-}). Acizii liberi respectivi și sărurile sînt solubile în apă; ca și izopoliacizii sînt descompuși de baze tari:



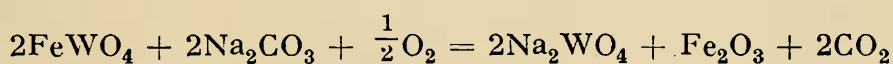
Se cunosc un număr mare de heteropolimolibdați (cu P^{5+} , As^{5+} , Si^{4-} , Ge^{4+} etc.).

WOLFRAMUL, W

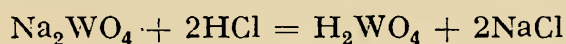
Wolframul (numit și *tungsten*) se găsește în natură sub formă de wolframați: *scheelit* (wolframat de calciu, $CaWO_4$), *wolframit* [un amestec izomorf de wolframați de fier și mangan, $(Fe,Mn)WO_4$], sau *stolzit* (un wolframat de plumb, $PbWO_4$).

Cele mai importante zăcămintele de wolfram se găsesc în China, Coreea, Vietnam, Birmania.

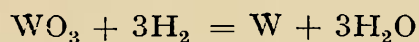
Pentru extragerea wolframului, minereurile, în prealabil îmbogățite în metal, se topesc la $800^\circ C$ cu carbonat de sodiu; se formează wolframatul de sodiu, Na_2WO_4 :



care se tratează cu acid clorhidric; acidul wolframic rezultat:



este apoi calcinat în vederea obținerii oxidului de wolfram. Reducerea acestuia la metal se face cu cărbune sau cu hidrogen:



Wolframul este obținut sub formă de pulbere, care, prin operații speciale, poate fi transformată în metal compact.

Wolframul în formă compactă este un metal alb-argintiu, dur și foarte greu. La temperatura obișnuită este stabil față de agenții atmosferici. Încălzit la aer trece în oxid de wolfram, WO_3 . Wolframul este stabil față de acizi; din cauza pasivității lui este atacat numai de un amestec de acid fluorhidric și acid azotic. De asemenea este atacat de topituri oxidante.

Avînd un punct de topire foarte înalt și volatilizîndu-se foarte greu, wolframul este folosit pentru filamente în lămpile electrice.

Pentru obținerea filamentelor, pulberea de wolfram este amestecată cu hidroxid de toriu și un liant organic. Pasta obținută este presată prin filiere foarte fine, făcute din material dur. Firele trec apoi într-un cuptor, la $2400 - 2600^\circ C$, cu o viteză determinată, astfel încît firul obținut, de cîțiva metri, să formeze un singur cristal de wolfram.

Wolframul pur se folosește pentru confecționarea de anticatozi în tuburile de raze X, pentru lămpile de emisiuni radiofonice, ca fire de rezistență în cuptoarele electrice pentru temperaturi pînă la circa 3 000°C etc.

Aliajele de wolfram se fac mai ales cu fier, cobalt, nichel, molibden; ele sînt mai dure și mai rezistente față de agenții chimici decît metalele fără wolfram. *Ferowolframul*, un aliaj de fier și wolfram, cu 70 — 80 % W, folosește la fabricarea oțelurilor speciale, care sînt foarte adecvate pentru magnetii permanenți. *Oțelul rapid*, special pentru cuțite și sfredele, este un aliaj de fier cu wolfram, crom și carbon. El nu își modifică proprietățile nici la încălzire.

COMBINAȚIILE WOLFRAMULUI

Wolframul formează combinații în care manifestă toate numerele de oxidare de la doi la șase. Dintre combinațiile wolframului, cele mai importante sînt însă cele în care wolframul are numărul de oxidare șase, mai ales trioxidul de wolfram.

Oxidul de wolfram(VI), adică *trioxidul de wolfram* sau *anhidrida wolframică*, WO_3 , se obține prin calcinarea combinațiilor de wolfram, mai ales a wolframatului de amoniu. Este o pulbere galbenă, insolubilă în apă, care la încălzire devine portocalie. Cu hidroxizi alcalini formează wolframați.

Wolframații pot fi normali, cu formula $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{WO}_4]$, cum și cu constituția mai complicată, cu mai mulți atomi de wolfram în moleculă, $\text{M}_2^{\text{I}}\text{O} \cdot n\text{WO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (analog cromului). Astfel, *metawolframații* au formula empirică $\text{M}_2^{\text{I}}\text{O} \cdot 4\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, iar *parawolframații* au formula $5\text{M}_2^{\text{I}}\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ și conțin ionii $[\text{W}_{12}\text{O}_{46}]^{8-}$. Dacă se tratează soluția unui wolframat cu un acid la cald precipită $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de culoare galbenă, insolubil în apă și acizi.

Wolframul, ca și cromul și molibdenul, poate forma și *acizi heteropoliwolframici*.

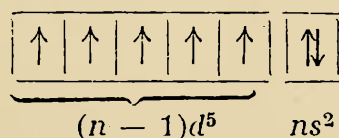
Carburile de wolfram (W_2C , WC, W_3C_2) se obțin prin încălzirea wolframului cu cărbune sau cu oxid de carbon, la temperatură înaltă. Prin procedee speciale de presare și sinterizare cu adaos de cobalt sînt aduse în formă compactă. *Pobeditul* este o carbură de wolfram cementată cu cobalt (10 % Co); are duritatea aproape cît a diamantului (9,7 — 9,9). Ca și *Widia*, un aliaj similar cu 5 % Co, este folosit ca metal dur.

GRUPA A VII-A SECUNDARĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

Grupa a VII-a secundară a sistemului periodic este formată de elementele *mangan*, Mn, *tehnețiu*, Tc, și *reniu*, Re.

Atomii elementelor din grupa a VII-a secundară cu configurația electronică caracteristică :



Aceasta imprimă elementelor numărul de oxidare maxim șapte, dar, ca și celelalte elemente de tranziție, și chiar mai accentuat decât cele din grupele premergătoare, elementele din grupa a VII-a secundară, în special manganul, pot manifesta și toate gradele de oxidare inferioare.

Aproape toate combinațiile de mangan sînt colorate. Cînd manganul manifestă numere inferioare de oxidare, el formează cationi colorați și paramagnetici ; (v., „Proprietățile metalelor“); la numere superioare de oxidare el are caracter nemetalic.

Asemănarea manganului cu elementele din grupa principală se manifestă numai cînd are numărul de oxidare maximă. Astfel, între heptoxidul de mangan, Mn_2O_7 , și heptoxidul de clor, Cl_2O_7 , sau între acidul permanganic, $HMnO_4$, și acidul percloric, $HClO_4$, există asemănări.

Mai accentuate sînt însă asemănările lui cu elementele vecine din perioadă : cromul din grupa a VI-a secundară și fierul din grupa a VIII-a secundară. Ca și aceștia formează săruri de tipul $M_2^IXO_4$: cromații, $M_2^ICrO_4$; manganații, $M_2^IMnO_4$; ferații, $M_2^IFeO_4$.

Reniul, deși poate manifesta aceleași numere de oxidare ca și manganul, favorizează numărul de oxidare +7, proprietate caracteristică lui. Tehnețiul ocupă o poziție intermediară apropiindu-se însă mai mult de reniu.

Proprietățile fizice ale elementelor din grupa a VII-a secundară sînt arătate în tabela 50.

Tabela 50

Caracteristicile elementelor din grupa a VII-a secundară
a sistemului periodic

Caracteristici	Mangan Mn	Tehnețiu Tc	Reniu Re
Numărul atomic	25	43	75
Configurația electronică exterioară	$3d^5 4s^2$	$4d^5 5s^2$	$5d^5 6s^2$
Masa atomică	54,938	[99]	186,2
Densitatea (s), g/cm ³	7,43	11,5	21,0
Punctul de topire, °C	1 245	2 200	3 180
Punctul de fierbere, °C	2 150	—	5 900
Potențialul de ionizare, eV	7,43	—	7,87
Electronegativitatea (Pauling)	1,5	1,9	1,9
Raza de covalență, Å	1,13	—	1,25
Raza ionică (pt. X ⁷⁺), Å	0,46	—	—

În comportarea chimică, tehnețiu și reniu se aseamănă mult între ele și diferă oarecum de mangan, deși mulți compuși sînt la fel din punct de vedere stoechiometric (de exemplu MnO_4^- și ReO_4^-).

La mangan, starea de oxidare cea mai stabilă este +2; la tehnețiu, stările +4 și +7 sînt cele mai cunoscute, iar la reniu, stările +3, +4 și +7. Dintre toate elementele grupei, mai important este manganul.

MANGANUL, Mn

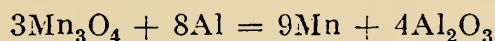
Răspîndire în natură. Manganul este mult răspîndit în natură (0,085%); dintre metalele grele, numai fierul este mai abundent. El se găsește mai ales în roci silicioase, unde însoțește fierul. Dintre mineralele de mangan, cele mai importante sînt: *piroluzita*, MnO_2 ; *psilomelanul*, $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; *braunitul*, Mn_2O_3 ; *manganitul*, $\text{MnO}(\text{OH})$; *hausmanitul*, Mn_3O_4 ; *rodocrozitul*, MnCO_3 ; *rodonitul*, MnSiO_3 .

Aceste minerale sînt răspîndite în U.R.S.S., Spania, Brazilia, Africa, India, Japonia etc. În țara noastră se găsesc bogate zăcămintele în Carpații Răsăriteni, în Banat, în munții Sebeșului etc.

Urme de mangan există în plante și animale, unde are rol de catalizator pentru reacțiile care se desfășoară în celulele organismelor.

Preparare. Manganul nu se poate obține prin reducerea oxizilor cu cărbune, deoarece, în acest caz, metalul ar avea un conținut apreciabil de

carbon care se îndepărtează greu. Foarte des se prepară însă aliaje de fier și mangan în care prezența carbonului nu dăunează. Prepararea manganului pur se face prin aluminotermie folosind, fie piroluzita, MnO_2 , care prin încălzire trece întâi în Mn_3O_4 fie, direct, hausmanitul, Mn_3O_4 :



Proprietăți. Manganul este un metal cu aspect argintiu, asemănător fierului, însă foarte dur. Cantități mici de siliciu îi măresc într-atît duritatea, încît zgîrie și oțelul. La aer se acoperă cu un strat fin de oxid, cu aspect de irizații. Oxidarea nu înaintează la încălzire; dacă manganul este însă în stare de pulbere fină, el devine pirofor. În această stare, el descompune apa la temperatura obișnuită și este ușor atacat de acizii diluați, cu degajare de hidrogen:



Acidul sulfuric concentrat îl atacă cu dezvoltare de SO_2 , iar acidul azotic, cu dezvoltare de NO. Cu clorul formează clorura manganoasă, MnCl_2 . Se mai combină cu sulful, cu azotul, carbonul, siliciul, borul, dar nu cu hidrogenul. Nu se combină direct cu oxidul de carbon, dar pe cale indirectă s-a reușit să se obțină carbonilul de mangan, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

Întrebuințări. Din punct de vedere industrial sînt importante aliajele de fier și mangan: *fonta oglindă (spiegel)*, care conține 6 — 22 % Mn, și *feromanganul*, care conține 25 — 80 % Mn. Feromanganul folosește la fabricarea oțelurilor speciale, dure, cum sînt acelea pentru unelte. Aliajele de Fe — Mn — Si, numite *silicomanganuri*, conțin 50 — 70 % Mn, 15 — 25 % Si, 1 — 2 % C, restul Fe; ele servesc mai ales ca dezoxidanți la prelucrarea fontelor în convertizorul Bessemer (manganul reduce oxizii de fier și oxidul de mangan rezultat formează cu silicea un silicat de mangan fuzibil). Tot în acest scop silicomanganul se adaugă și altor aliaje, ca de exemplu la bronzuri. Aliajele de cupru și mangan sînt rezistente la acțiunea corosivă a apei de mare, din care cauză se folosesc la fabricarea elicelor de vapoare. Aliajele de mangan și aluminiu fiind ușoare și rezistente, sînt utilizate în industria automobilelor și avioanelor. Unele aliaje de mangan sînt folosite ca rezistențe electrice (de exemplu *manganina*, un aliaj Cu — Mn — Ni).

COMBINAȚIILE MANGANULUI

Manganul formează un număr mare de combinații, în care manifestă numerele de oxidare de la +2 la +7 (tabela 51), corespunzător numărului de electroni 3d și 4s. Starea de oxidare +7 se manifestă numai în cîțiva compuși (Mn_2O_7 , MnO_4^-). Trecerea manganului de la starea de oxidare Mn (VII) la starea de oxidare Mn (II) imprimă caracter oxidant compuşilor de Mn (VII). Cea mai stabilă stare de oxidare este Mn (II) avînd nivelele d semio cupate.

Există și câteva combinații complexe în care manganul manifestă numere de oxidare și mai mici, de exemplu $+1$ în $Mn_5^I[Mn(CN)_6]$, zero în $Mn_2(CO)_{10}$, -1 în $Mn(CO)_5^-$, etc.

Tabela 51

Combinațiile manganului					
Număr de oxidare	Oxizi		Hidroxizi	Ioni în soluție	
	Formulă	Caracter	Formulă	Formulă	Culoare
+2	MnO	bazic	Mn(OH) ₂	Mn ²⁺	roz
+3	Mn ₂ O ₃	bazic	MnO(OH)	Mn ³⁺	violet
+4	MnO ₂	amfoter	Mn(OH) ₄	Mn ⁴⁺	brună
				[MnO ₄] ⁴⁻	
+5				[MnO ₄] ³⁻	albastră
+6	MnO ₃		H ₂ MnO ₄	[MnO ₄] ²⁻	verde
+7	Mn ₂ O ₇	acid	HMnO ₄	[MnO ₄] ⁻	violet

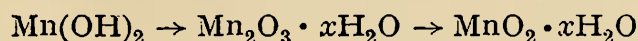
COMBINAȚIILE MANGANULUI CU OXIGENUL

De la aproape toate numerele de oxidare ale manganului se cunosc oxizi. O dată cu creșterea numărului de oxidare scade caracterul lor bazic și se accentuează cel acid. Astfel, MnO și Mn₂O₃ sînt oxizi bazici, MnO₂ este amfoter; existența trioxidului de mangan, MnO₃, în stare liberă nu a fost confirmată încă, dar combinațiile derivate de la acesta, manganatii, $Mn_2^I[MnO_4]$, sînt săruri, manganul fiind în radicalul acid; Mn₂O₇ este o anhidridă acidă, și anume anhidrida acidului permanganic, HMnO₄, care este un acid tare.

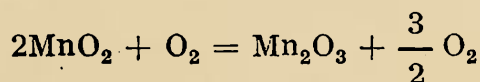
Se mai cunoaște și un oxid mixt, Mn₃O₄, adică 2MnO·MnO₂.

Oxidul de mangan (II) sau *oxidul manganos*, MnO, se obține prin reducerea oxizilor superiori sau prin calcinarea carbonatului manganos în curent de hidrogen. Este o pulbere verde, insolubilă în apă, folosită în industria porțelanului, sticlelor colorate etc.

Hidroxidul de mangan (II) sau *hidroxidul manganos*, Mn(OH)₂, rezultă, cînd se tratează soluția unei sări manganoase cu un hidroxid alcalin, sub formă de precipitat alb, care la aer devine brun, din cauza formării unor oxizi intermediari, pînă la MnO₂:



Oxidul de mangan(II), adică *oxidul manganic* sau *sescvioxidul de mangan*, Mn₂O₃, se găsește în natură ca mineralul *braunit*. Se obține prin încălzirea lentă a bioxidului de mangan, MnO₂, în aer, la 500—900°C, sau prin calcinarea sărurilor manganoase în curent de aer sau oxigen:

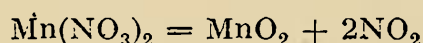


Încălzit puternic (la circa 1 000°C) în aer sau oxigen, trece în Mn_3O_4 , mai exact $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_4$, care este o substanță cu structură spinelică.

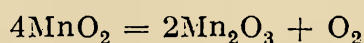
Tratat cu un acid, oxidul manganic trece fie în sarea respectivă a manganului (III), fie într-o sare manganoasă și bioxid de mangan, adică are loc un proces de oxido-reducere.

Oxidul de mangan (III) hidratat, $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sau *metahidroxidul manganic*, $\text{MnO}(\text{OH})$, apare în natură ca mineralul *manganit*; el poate fi și preparat. Folosește drept pigment brun și în imprimăria textilă.

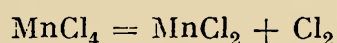
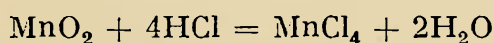
Bioxidul de mangan, MnO_2 , cel mai important oxid al manganului, este răspînit în natură ca mineralul *piroluzita* (produsul de transformare al manganitului). El se obține prin încălzirea azotatului manganos, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$:



Este o substanță cristalină de culoare cenușie-neagră, insolubilă în apă; se descompune la temperatură mai înaltă (începînd de la 530°C) trecînd în oxid manganic:



Asupra unor reacții are acțiune catalitică. Astfel, favorizează descompunerea cloratului de potasiu sau a apei oxigenate. Prin tratare cu acid clorhidric concentrat dezvoltă clor, întrucît tetraclorura de mangan rezultată din reacție se descompune cu ușurință în clorură manganoasă și clor:



Bioxidul de mangan are întrebuințări ca: depolarizant în pilele electrice, la fabricarea sicativelor pentru lacuri și vernisuri, pentru prepararea smalțurilor în ceramică și la decolorarea sticlei, ca agent oxidant într-o serie de sinteze organice, pentru prepararea manganaților și permanganaților, pentru prepararea oxigenului și clorului în laborator etc.

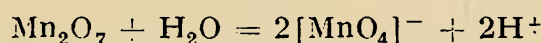
Bioxidul de mangan hidratat rezultă sub formă de precipitat brun cînd se oxidează săruri manganoase în soluție alcalină sau se reduc manganați sau permanganați în soluție alcalină. El are reactivitate mai bună decît bioxidul de mangan.

Bioxidul de mangan hidratat are caracter amfoter. Reacționează cu acizi tari formînd săruri, care sînt însă foarte puțin stabile [din cauza tendinței manganului de a trece în $\text{Mn}(\text{II})$]. De asemenea reacționează cu hidroxizi alcalini sau alte baze, comportîndu-se ca un acid; sărurile respective se numesc *manganiți* sau, mai bine, *manganați* (IV). Compoziția manganiților este diferită; ei derivă de la acizi ce rezultă prin unirea unui anumit număr de molecule de apă și molecule de anhidridă, $m\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, începînd de la acidul normal, H_4MnO_4 , care ar putea fi numit acid orto-manganos, pînă la acizi ca $\text{H}_2\text{Mn}_5\text{O}_{11}$.

Heptoxidul de mangan, Mn_2O_7 , rezultă prin tratarea permanganatului de potasiu cu acid sulfuric la temperatură joasă :



Este un lichid uleios, de culoare închisă, care se dizolvă în apă rece. Soluția are culoarea violetă din cauza prezenței ionilor de permanganat, $[\text{MnO}_4]^-$:



ALTE COMBINAȚII ALE MANGANULUI

COMBINAȚIILE MANGANULUI (II)

Manganul (II) formează o serie de săruri cu anionii obișnuiți. Multe dintre ele sînt solubile în apă ; ionul hidratat $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ este de culoare roz. În soluții alcaline au tendință pronunțată să treacă în bioxid de mangan hidratat. Prin faptul că acționează accelerant asupra unor procese de oxidare cu oxigenul din aer, sărurile manganoase, în special cele organice, sînt folosite ca sicativi (de exemplu rezinatul sau linoleatul de mangan).

Dintre sărurile de Mn(II) mai importante sînt : clorura, sulfatul și carbonatul.

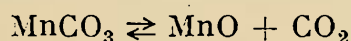
Clorura de mangan(II) sau *clorura manganoasă*, MnCl_2 , se obține tratînd oxidul sau carbonatul de mangan cu acid clorhidric. Este o substanță cristalină solubilă în apă ; din soluție cristalizează ca tetrahidrat. În stare anhidră formează cristale roz, higroscopice.

Sulfatul de mangan (II) sau *sulfatul manganos*, MnSO_4 , se obține prin tratarea piroluzitei cu acid sulfuric :



În stare anhidră este o substanță albă solubilă în apă ; din soluție cristalizează în cristale roz, cu conținut variabil de apă (de la monohidrat la heptahidrat). Ca și MnCl_2 folosește la obținerea altor combinații ale manganului, apoi drept pigment în industria textilă și ceramică etc.

Carbonatul de mangan (II) sau *carbonatul manganos*, MnCO_3 , răspîndit în natură ca mineralul *rodocrozit*, este folosit la prepararea feromanganului, deoarece se descompune la 100°C :



Calcinat la aer trece în Mn_3O_4 .

COMBINAȚIILE MANGANULUI (III)

De la manganul (III) derivă diferite săruri ; ele se obțin de obicei prin oxidarea sărurilor manganoase. Sînt substanțe de culoare violetă sau verde ; în soluție sînt roșii sau brune. Sînt foarte nestabile. În soluție acidă, la o

slabă încălzire, sînt reduse la săruri de mangan (II) ; au tendință să formeze complecși.

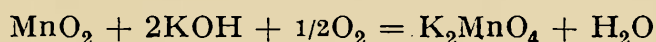
Dintre sărurile de mangan(III), mai important este *sulfatul de mangan*(III), care rezultă prin acțiunea acidului sulfuric asupra oxidului manganic ; din soluție cristalizează sub formă de cristale roșii de $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Prin încălzire rezultă sulfatul manganic verde. Cu sulfati alcalini formează sulfati dubli, $\text{M}_2^1\text{SO}_4 \cdot \text{Mn}_2[\text{SO}_4]_3$.

Acetatul de mangan (III), $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ este unul din cei mai cunoscuți compuși ai manganului (III). Fiind relativ ușor de preparat și stabil folosește la prepararea altor compuși ai manganului (III).

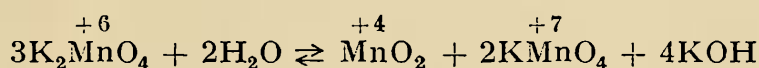
COMBINAȚIILE MANGANULUI (VI)

Manganați. *Trioxidul de mangan*, MnO_3 , ca și *acidul manganic*, H_2MnO_4 , nu au fost identificați încă. Se cunosc însă o serie de *manganați*, $\text{M}_2^1[\text{MnO}_4]$, care ar deriva din aceștia. Astfel, prin încălzirea bioxidului de mangan cu azotat de potasiu se obține o topitură verde, care conține manganați.

În industrie, pentru obținerea manganaților se calcinează un amestec de piroluzită și hidroxid de potasiu în prezența aerului (sau a unui agent oxidant) :



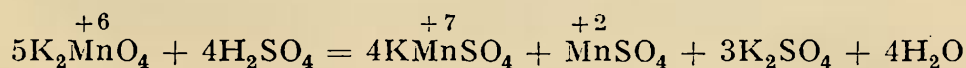
În stare pură se cunosc numai manganați alcalini, substanțe cristaline verzi. Ei au tendința să treacă în permanganați. Astfel, în soluție apoasă se descompun în bioxid de mangan și permanganați :



În această reacție, manganul parțial este redus și parțial este oxidat, și anume : este redus de la numărul de oxidare +6 la numărul de oxidare +4 și oxidat de la numărul de oxidare +6 la numărul de oxidare +7.

Reacția este reversibilă : dacă se adaugă în soluție un hidroxid, se formează din nou manganat.

Dacă se tratează soluția unui manganat cu un acid diluat, rezultă un permanganat și o sare manganoasă :

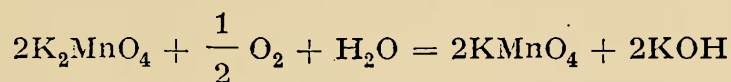


În acest caz, manganul de la numărul de oxidare +6 parțial este redus la numărul de oxidare +2, parțial este oxidat la numărul de oxidare +7.

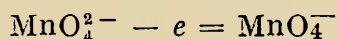
COMBINAȚIILE MANGANULUI (VII)

Permanganați, *Acidul permanganic*, HMnO_4 , nu se cunoaște decît în soluție cu concentrație pînă la 20 % ; în soluții mai concentrate se descompune. Este un acid tare, cu putere oxidantă. Dintre sărurile sale, *perman-*

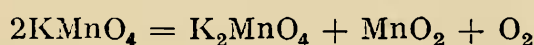
ganații, cea mai importantă este *permanganatul de potasiu*, KMnO_4 . Acesta se obține prin oxidarea manganatului de potasiu (de obicei pe cale electro-litică) :



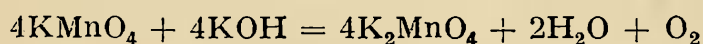
adică :



Permanganatul de potasiu este cristalizat în prisme rombice, de culoare violetă, aproape neagră, cu luciu metalic. Este izomorf cu cloratul de potasiu. Prin încălzire trece în manganat :

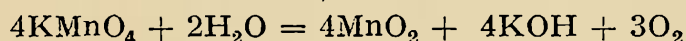


În apă este puțin solubil. În soluție puternic alcalină are loc o reducere și, rezultă manganat de potasiu :



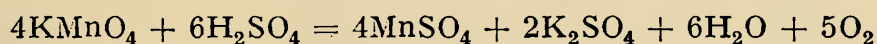
În această soluție, prin captarea unui electron, manganul trece de la numărul de oxidare +7 la numărul de oxidare +6.

În soluție neutră (sau slab acidă), reducerea este mai înaintată și rezultă bioxid de mangan :



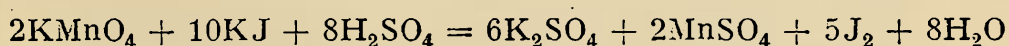
De data aceasta, manganul, prin captarea a trei electroni, trece de la numărul de oxidare +7 la numărul de oxidare +4.

În soluție puternic acidă reducerea este și mai înaintată și rezultă ioni Mn^{2+} :

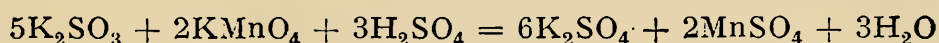


Întrucât prin captarea a cinci electroni, manganul trece de la numărul de oxidare +7 la numărul de oxidare +2, înseamnă că puterea lui oxidantă este cea mai mare când permanganatul de potasiu se găsește în soluție acidă.

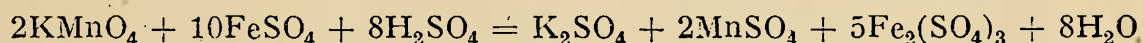
El poate oxida iodura de potasiu la iod :



sulfii la sulfați :



sau sărurile de Fe^{2+} la săruri de Fe^{3+} :



Din cauza puterii oxidante, permanganatul de potasiu se folosește în chimia organică de sinteză, apoi ca decolorant în industria textilă (pentru mătase, bumbac etc.), în industria materiilor grase (pentru uleiuri, grăsimi, ceară), în medicină ca antiseptic, pentru sterilizarea apei etc.

TEHNEȚIUL, Tc, și RENIUL, Re

Tehnețul există în natură numai ca urme, provenite prin fisiunea spontană a uraniului. Dintre cei trei izotopi cu perioadă de înjumătățire mai mare de 10^5 ani, numai unul a fost obținut pe scară macro, și anume ^{99}Tc (β^- , $2,12 \cdot 10^5$ ani). Tehnețul se obține din soluțiile reziduale ale produselor de fisiune, după îndepărtarea plutoniului și uraniului.

Este un metal argintiu, care reacționează cu acidul azotic și apa regală, dar nu cu acidul clorhidric. Încălzit în curent de oxigen arde formînd heptoxidul de tehnețiu, Tc_2O_7 , o substanță galbenă, volatilă (care se dizolvă în apă și formează acidul pertehnețic, HTcO_4). În comportarea lui chimică, tehnețul se aseamănă cu reniul; în unele reacții se aseamănă și cu molibdenul, vecinul său din perioadă.

Tehnețul se caracterizează printr-o deosebită putere de absorbție pentru neutroni lenți, ceea ce deschide perspective pentru folosirea lui în reactoare nucleare ca ecrane de protecție. Ionul de pertehnetat ar putea fi un foarte bun inhibitor de coroziune pentru oțeluri.

Reniul este un element foarte rar răspîndit în natură; ca urme se găsește în *molibdenit* și în unele minerale de platină sau de cupru. Existența lui, ca și a tehnețului, a fost de mult prevăzută ca omologi ai manganului (*ekamanganuri*). Astăzi reniul se obține industrial ca subprodus în metalurgia cuprului sau a molibdenului.

El mai poate rezulta prin descompunerea în hidrogen a NH_4ReO_4 .

În stare de înaltă puritate se obține prin descompunerea termică a unei halogenuri pe filament incandescent.

Reniul este un metal asemănător platinei. Ca metal compact, în stare pură este moale și ductil; ca pulbere este foarte dur și mai puțin ductil. Se topește la temperatură foarte înaltă. La aer este stabil; oxigenul nu îl atacă decît peste $1\,000^\circ\text{C}$.

În aer umed se oxidează la temperatură obișnuită formînd acidul perrenic, HReO_4 . Dintre acizi este atacat de acidul azotic și acidul sulfuric; de asemenea reacționează cu topituri alcaline.

Reniul se întrebuintează ca adaos la vîrfuri de penițe, la piese care trebuie să aibă duritate mare și rezistență la coroziune, cum sînt electrozii de platină folosiți la electroliză (care se confecționează din aliaj de platină cu 5% reniu).

În combinațiile sale, reniul prezintă în special numerele de oxidare +4 și +7.

Dintre toți oxizii, cel mai important este *heptoxidul de reniu*, Re_2O_7 . Acesta este solubil în apă cu care formează *acidul perrenic*, HReO_4 . Sărurile acestui acid, *perrenații*, $\text{M}^{\text{I}}[\text{ReO}_4]$, sînt substanțe incolor; spre deosebire de permanganati nu sînt oxidanți.

GRUPA A VIII-a SECUNDARĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

Grupa a VIII-a secundară a sistemului periodic cuprinde de trei ori câte trei elemente așezate consecutiv după numerele atomice (trei *triade orizontale*), și anume : *fierul*, Fe, *cobaltul*, Co, și *nichelul*, Ni (care au numerele atomice 26—28), *ruteniul*, Ru, *rodiul*, Rh, și *paladiul*, Pd (care au numerele atomice 44—46) și *osmiul*, Os, *iridiul*, Ir, și *platina*, Pt (care au numerele atomice 76—78). Primele trei formează *grupa fierului*, celelalte șase formează *grupa metalelor platinice*. Acestea din urmă se studiază de obicei grupate în trei *diade verticale* (ruteniu-osmiu, rodii-iridiu, paladiu-platina).

Gruparea este justificată de structura electronică a acestor elemente : atomii lor au 8, 9 respectiv 10 electroni în straturile electronice ultim și penultim.

Fe	Co	Ni
$\begin{array}{ c c c c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ $(n-1)d^6$	$\begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$ ns^2	$\begin{array}{ c c c c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ $(n-1)d^7$
Ru	Rh	Pd
$\begin{array}{ c c c c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ $(n-1)d^7$	$\begin{array}{ c } \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$ ns^1	$\begin{array}{ c c c c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$ $(n-1)d^{10}$
Cs	Ir	Pt
$\begin{array}{ c c c c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ $(n-1)d^6$	$\begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$ ns^2	$\begin{array}{ c c c c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$ $(n-1)d^9$

Repartiția celor 8, 9 sau 10 electroni nu este însă uniformă în interiorul diadelor, aceste elemente neavând o structură electronică unitară.

Elementele din grupa a VIII-a secundară sînt elemente de tranziție. Datorită existenței celor 8 pînă la 10 electroni $(n-1)d$ și ns ar trebui să

manifeste, teoretic, toate numerele de oxidare de la 1 la 8 (respectiv 9, respectiv 10). Însă, numai la ruteniu și osmiu s-a observat, în unele cazuri, gradul de oxidare maxim opt. În general, tendința de a se manifesta în numere superioare de oxidare crește de sus în jos (în coloanele verticale) și de la dreapta la stînga (în rîndurile orizontale) în sistemul periodic al elementelor.

Fierul apare în mod curent ca Fe(II) și Fe(III), ruteniul ca Ru(IV), iar osmiul ca Os(IV) și Os(VIII). Cobaltul, în combinațiile simple, este Co(II), iar în cele complexe Co(III). Rodiul, chiar în combinații simple, este Rh(III), în timp ce iridiul, în combinațiile principale, este Ir(IV). Nichelul apare obișnuit ca Ni(II), paladiul de asemenea, dar nu totdeauna, iar platina în combinațiile cele mai importante este Pt(IV).

Cînd manifestă grade inferioare de oxidare, pînă la +4, elementele din grupa a VIII-a secundară formează combinații ionice; cînd manifestă numere superioare de oxidare, ele formează combinații covalente. Elementele din această grupă pot forma și legături coordinative, atomul elementului avînd rol de acceptor. Valența coordinativă maximă este 8; obișnuită însă este 6 sau 4.

Proprietățile fizice ale elementelor din grupa a VIII-a secundară sînt arătate în tabela 52.

Tabela 52

Caracteristicile elementelor din grupa a VIII-a secundară a sistemului periodic

Caracteristici	Fier Fe	Cobalt Co	Nichel Ni	Ruteniu Ru	Rodiul Rh	Paladiu Pd	Osmiu Os	Iridiu Ir	Platină Pt
Numărul atomic	27	28	29	44	45	46	76	77	78
Configurația electronică exterioară	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10} 5s^0$	$5d^6 6s^2$	$5d^9 6s^0$	$5d^9 6s^1$
Masa atomică	55,847	58,933	58,71	101,07	102,905	106,40	190,20	192,20	195,09
Densitatea (s), g/cm ³	7,86	8,9	8,9	12,2	12,4	12,0	22,6	22,5	21,4
Punctul de topire, °C	1 536	1 495	1 453	2 500	1 966	1 552	2 700	2 454	1 769
Punctul de fierbere, °C	3 000	2 900	2 730	4 900	4 500	3 980	5 500	5 300	4 530
Potențialul de ionizare, eV,	7,89	7,86	7,63	7,5	7,7	8,33	8,7	9,2	8,96
Electronegativitatea (Pauling)	1,8	1,8	1,8	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Raza de covalență, Å	1,39	1,35	1,54	1,38	1,48	1,30	1,40	1,502	1,35
Raza ionică (pt. X^{3+}), Å	0,64	0,63	0,62	0,69	0,86	0,50	0,67	0,66	0,52
					(Rh ²⁺)	(Pd ²⁺)	(Os ⁴⁺)	(Ir ⁴⁺)	(Pt ²⁺)

Toate elementele din grupa a VIII-a secundară au caracter metalic, culoare albă-argintie, o structură cristalină stabilă, deci puncte de topire și, mai ales, de fierbere foarte ridicate. Volumele lor atomice sînt foarte mici. Comun elementelor din grupa a VIII-a secundară este și proprietatea de a include hidrogen și a-l activa. De asemenea manifestă bune proprietăți catalitice.

Afinitatea acestor metale față de oxigen scade de la stînga la dreapta în triadă. Hidroxizii lor sînt slab bazici sau slab acizi ori amfoteri. Afinitatea pentru sulf, deosebit de accentuată, crește însă de la stînga la dreapta în fiecare triadă. Prin aceste proprietăți, elementele grupei a VIII-a secundare, în special nichelul, paladiul și platina, se aseamănă cu elementele din grupa I secundară.

Fierul, cobaltul, nichelul și unele metale platinice formează cu oxidul de carbon combinații specifice, metal-carbonili.

Comun elementelor din grupa a VIII-a secundară este și ușurința de a forma numeroase și variate combinații complexe, cum și proprietatea de a forma combinații colorate.

METALELE DIN GRUPA FIERULUI

După cum s-a arătat, grupa fierului cuprinde metalele fier, cobalt și nichel, trei elemente care prezintă asemănări atît în stare metalică, cît și în combinații.

Fierul, în comportarea lui se aseamănă cu manganul, care îl precede în sistemul periodic; în schimb, nichelul se apropie mai mult de cupru, care îl urmează în sistemul periodic.

De obicei, metalele acestei grupe în combinații simple sînt bi- și tri-valente.

Toate cele trei elemente formează cu ușurință și combinații complexe; însă, pe cînd combinațiile complexe de Fe(II) sînt mai stabile decît acele de Fe(III), la cobalt, combinațiile complexe mai stabile derivă de la Co(III), iar la nichel, de la Ni(IV).

FIERUL, Fe

Fierul a fost cunoscut din cele mai vechi timpuri. Astăzi, dezvoltarea tehnicii moderne fiind strîns legată de folosirea fierului și a aliajelor sale, se tinde spre o continuă perfecționare a procedeelor de elaborare a fontelor și a oțelurilor.

Răspîndire în natură. Fierul este metalul greu cel mai răspîndit în natură, alcătuiind 4,7% din scoarța pămîntului; în ordinea abundenței este al patrulea element din scoarța pămîntului. Deși poate exista și în stare nativă, cantitățile cele mai însemnate de fier se cunosc sub formă de combinații. Minereuri de fier importante sînt: *hematitul*, un oxid de fier (III), Fe_2O_3 , de culoare roșie, cu structură fibroasă, *oligistul*, un oxid de fier (III), Fe_2O_3 , de culoare roșie, însă cristalizat; cînd oxidul de fier(III) este amestecat cu argilă se numește *ocru roșu*; *limonitul* este un oxid de fier (III) hidratat, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ respectiv $\text{FeO}(\text{OH})$, care amestecat cu argilă formează *ocrul galben*; *magnetitul*, oxidul de fier(II)—fier(III), Fe_3O_4 , se prezintă sub formă de octaedre negre strălucitoare; *sideroza*

este un carbonat de fier(II), FeCO_3 , cristalizat în romboedre cenușii-brune, iar *pirită* este o sulfură de fier, FeS_2 . (Pirita nu este însă minereu pentru fier, deoarece conține sulf în proporție mare, cum și alte adaosuri care îngreuiază extragerea fierului.)

Cenușile de pirită rămase de la fabricarea acidului sulfuric pot deveni materie primă pentru extragerea fierului, dacă se îndepărtează adaosurile dăunătoare pentru fier (dar valoroase în sine pentru extragerea cuprului, zincului, chiar a argintului și aurului). Fabrica de acid sulfuric de la Turnu Măgurele va realiza această purificare a cenușilor de pirită.

Cantități mari de fier se găsesc și sub formă de silicați.

Mineralele de fier sînt extrem de răspindite în mai toate părțile globului, în special în U.R.S.S., Suedia, Norvegia, Spania, Statele Unite ale Americii, Franța etc. La noi în țară, cele mai importante zăcăminte de fier se găsesc la : Ocna de Fier-Dognecea, Poiana Ruscă, Lueta, precum și în Suceava, Dobrogea etc. În ultimul timp s-a descoperit un bogat zăcămint la Căpușul Mic, județul Cluj.

Mai există fier și de natură meteorică, el fiind componentul principal al meteoriților.

Compuși ai fierului se mai găsesc încă în diferite ape minerale, ape de riuri, chiar în apa mărilor, cum și în unele celule vegetale. Și pentru corpul omenesc fierul are un rol important ; este componentul necesar hemoglobinei.

Preparare. Obținerea fierului chimic pur se face prin reducerea oxidului de fier pur cu hidrogen sau prin electroliza unei soluții apoase de sare feroasă sau prin descompunerea termică a carbonilului de fier.

Mult mai importantă este însă obținerea fierului tehnic, care este un aliaj de fier cu carbon.

Fierul manifestă o tendință accentuată să formeze cu carbonul o serie de aliaje. La aceste aliaje se deosebesc mai multe componente :

- *ferita* este fier pur (fier α) ;
- *grafitul* este carbon cristalizat în sistemul hexagonal ;
- *cementita* este o combinație chimică de fier și carbon (Fe_3C) ;
- *austenita* este o soluție solidă de carbon în fier (fier γ) ;
- *martensita* este un produs de transformare a austenitei, rezultat la o răcire rapidă ;
- *ledeburita* este un amestec eutectic de cementită și austenită ;
- *perlita* este un amestec eutectic de cementită și ferită. Aceste componente pot apare

în funcție de compoziția și condițiile de răcire a fierului tehnic.

Prin adăugare de carbon în fier, punctul de topire al acestuia scade întâi și apoi crește. Cel mai mic punct de topire are aliajul de fier ce conține 4,2 % C (punctul lui de topire este 1 140°C, pe cînd punctul de topire a fierului pur este de 1 536°C). Topitura de fier care conține 4,2 %C se solidifică sub formă de ledeburită.

Dacă topitura conține mai puțin de 4,2 %C, atunci la răcire se separă întâi austenita. Cristalele de austenită sînt mai sărace în carbon decît topitura, așa că pe măsura separării lor, topitura se îmbogățește în carbon. Prin răcirea unei topituri care conține pînă la 1,7 %C se obține numai austenită ; topiturile care conțin de la 1,7 % la 4,2 %C, la răcire dau un amestec de austenită și ledeburită. Austenita este însă stabilă numai la temperatură înaltă ; pe măsură ce aliajele sînt răcite lent, austenita trece într-un amestec de ferită și perlită (cînd răcirea se face rapid, ca produs intermediar poate apare martensita).

Dacă topitura conține mai mult de 4,2 %C, atunci la răcire rapidă se separă întâi cementita. Aceasta, avînd un conținut mai mare de carbon decît topitura, pe măsura separării ei topitura sărăcește în carbon ; cînd conținutul de carbon din topitură scade la 4,2 %, la răcire se separă ledeburita. (Dacă răcirea topituri se face, lent, atunci în loc de cementită se separă grafit.)

După conținutul în carbon al aliajelor fier-carbon se deosebesc: *fontele*, adică aliaje cu mai mult de 1,7 %C (de obicei 3—4 %C), și *oțelurile*, adică aliaje cu sub 1,7 %C.

Principiul de bază al preparării fierului tehnic este reducerea oxizilor de fier de către carbon și oxid de carbon. (Dacă în loc de fier se folosesc carbonați, cum este sideroza, aceasta se prăjește înainte pentru îndepărtarea bioxidului de carbon.) Operația se face în două etape. În prima etapă are loc reducerea minereului la metalul brut și se obține fonta. În a doua etapă se urmărește obținerea unor calități speciale de oțeluri; pentru aceasta se îndepărtează impuritățile dăunătoare și se adaugă componentele necesare pentru prepararea acestor oțeluri. Prima etapă — *metalurgia fierului*, — se face în cuptoare înalte, furnale; a doua — *convertizarea* — în cuptoare speciale, convertizoare.

Metodele aplicate în tehnică pentru extragerea și prelucrarea fierului formează *siderurgia*.

Fonta. Minereurile de fier se îmbogățesc întâi în conținutul de fier prin metodele cunoscute; pentru îndepărtarea sterilului care mai rămîne se adaugă fondanți, care se combină cu sterilul formînd o masă ușor fuzibilă. La minereurile cu steril de natură acidă (cum este silicea sau alumina), fondanții sînt de natură bazică (de exemplu var, dolomit), iar la minereurile cu steril de natură bazică (cum este varul), fondanții sînt de natură acidă (de exemplu șisturi argiloase). Prin combinarea componentelor fondanților cu cele ale sterilului (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO) se formează în timpul topirii o masă fluidă de silicați. După răcire, această masă — *zgura* — devine pietroasă-sticloasă.

De asemenea mai trebuie adăugat și cărbune (de obicei cocs), care are un rol dublu, și anume el servește atît drept reducător al minereului (sub formă de oxid de carbon), cît și drept combustibil care dă temperatura înaltă necesară pentru procesul reducerii și pentru topirea fontei și zgurii ce se formează. (Pentru combustie se pot folosi însă și gaze naturale.)

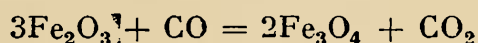
Minereul împreună cu fondantul și cărbunele se aglomerează în instalații speciale pentru omogenizarea conținutului și a mărimii bulgărilor. În forma aceasta se introduce în furnal.

Furnalul (fig. 201) are forma a două triunchiuri de con, unite prin baza lor, formînd un turn de 20—30 m înălțime, construit din cărămizi refractare și îmbrăcat într-o manta metalică. În partea de jos se găsește un *creuzet*, o *oală* în care se adună fonta topită, acoperită de zgură.

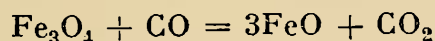
Furnalul este alimentat cu materiile prime prin partea superioară a lui; în partea de jos se introduce un puternic curent de aer supraîncălzit. De aceea, în furnal se pot urmări două mișcări opuse: mișcarea materiilor prime și mișcarea gazelor.

Mersul descendent al minereului. Minereul introdus în cuptor întîlnind curentul de gaze fierbinți, este uscat și deshidratat. În această zonă — *zonă de preîncălzire* — temperatura crește de la 200 la 500°C (fig. 202).

Cu cît minereul coboară, temperatura în furnal crește. Între 500 și 800°C, minereul se găsește în *zona de reducere*. La început, reducerea este incompletă: oxidul feric, Fe_2O_3 , în contact cu oxidul de carbon (elementul reducător din curentul gazos) este redus în parte la Fe_3O_4 :



Cu cât crește temperatura, reducerea este mai înaintată ; oxidul fero-feric, Fe_3O_4 , este redus la oxid feros, FeO :



care, mai departe, este redus la fier :

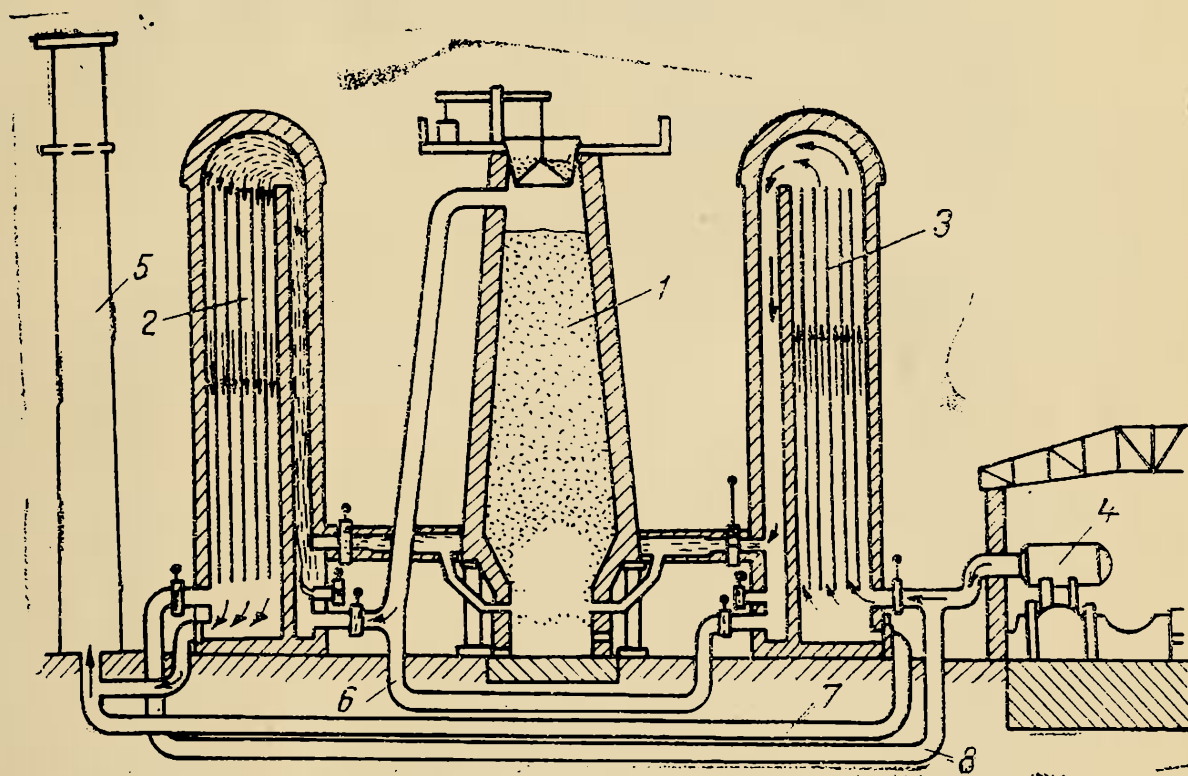
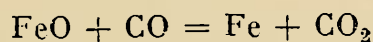
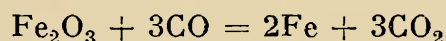


Fig. 201. Furnal pentru fabricarea fontei :

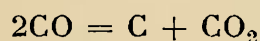
1 - furnal ; 2 - cauper încălzit cu flacără ; 3 - cauper care încălzește aerul de intrare ; 4 - suflantă ;
5 - coș de fum ; 6 - canal de gaze ; 7 - canal de fum ; 8 - canal de aer.

Considerînd toată zona de reducere, reacția fundamentală poate fi scrisă :

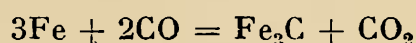


Fierul format continuă să coboare către partea inferioară a cuptorului. El intră în *zona de carburare*, unde temperatura crește de la 800 la 1 400°C.

În această zonă, fierul se îmbogățește în carbon. Acesta provine din descompunerea termică a oxidului de carbon din curentul gazos, la circa 1 000°C :



El se depune în strat subțire pe fierul redus ; în timpul coborîrii fierului în furnal, din cauza creșterii temperaturii, carbonul intră din ce în ce mai mult în compoziția fierului și începe să se formeze carbura de fier :



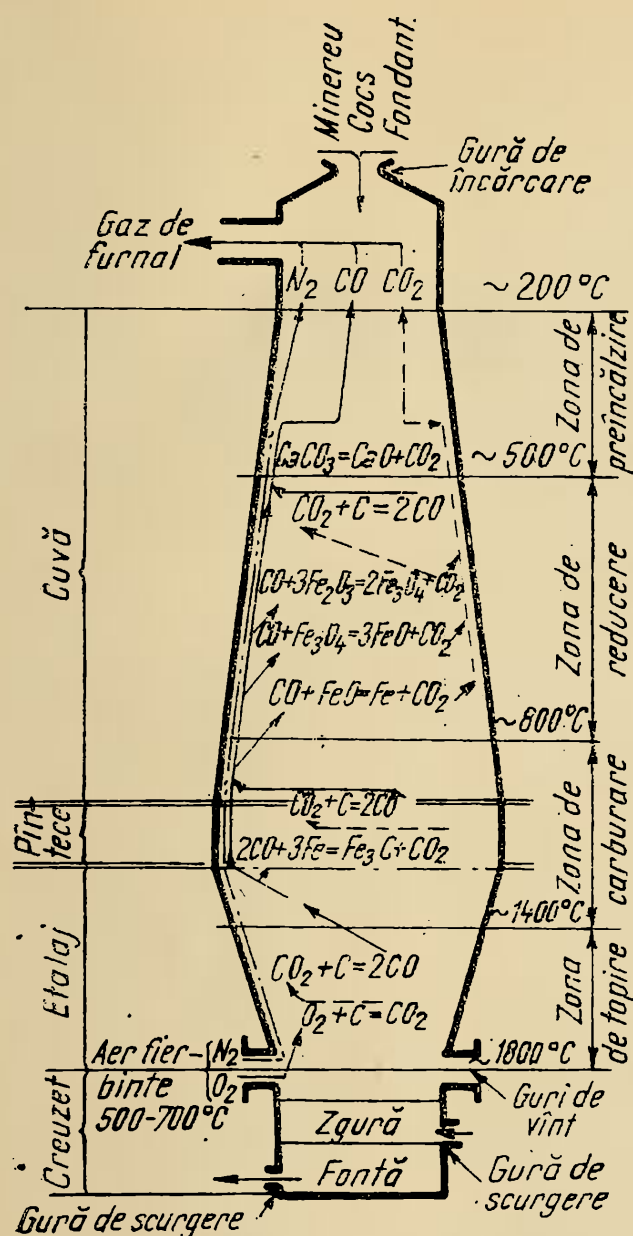


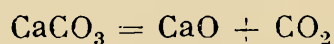
Fig. 202. Reacțiile chimice din furnal.

Cu cât fierul conține mai mult carbon, punctul său de topire este mai scăzut și astfel se topește mai repede. Fierul topit, picurând printre straturile inferioare de cocs, mai primește și de la acesta carbon în compoziția lui.

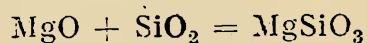
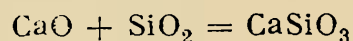
După trecerea fierului prin *zona de topire*, corespunzătoare temperaturii maxime din furnal, 1 400—1 800°C, el continuă să curgă printre straturile de cărbune și se adună, topit, în creuzet.

O dată cu oxizii de fier se reduc și ceilalți oxizi care se găsesc în minereu, de exemplu MnO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , iar elementele respective se dizolvă în mare parte în fonta din creuzet.

În timpul reducerii oxizilor de fier, sterilul din minereu intră în reacție cu fondantul adăugat și formează zgura. De exemplu, oxizii de calciu și de magneziu proveniți prin descompunerea pe la 600°C a carbonaților respectivi :



reacționează cu silica, formînd silicați de calciu și de magneziu :



Formarea zgurii are loc la 1 000—1 100°C. O dată cu creșterea temperaturii, zgura se topește și curge și ea prin straturile de cărbune, adunîndu-se în creuzet. Zgura fiind mai ușoară, plutește pe fonta topită, apărînd-o astfel de o reoxidare care ar putea fi produsă de aerul suflat prin gurile de vînt.

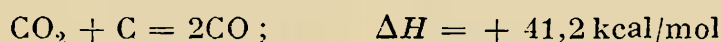
Atît fonta topită cît și zgura se scot separat prin deschiderile respective din creuzet. Fonta topită se toarnă direct în forme sau este transportată în oale speciale în vederea prelucrării în oțel.

Zgura conține de obicei 35—45% CaO , 2—6% MgO , 30—40% SiO_2 , 7—17% Al_2O_3 , 1—5% MnO , 0,5—1% FeO . Răcită brusc în apă, se solidifică într-o masă sticloasă și se poate întrebuința astfel la fabricarea unui ciment de furnal; prin turnare în forme se pot fabrica pietre de pavaj; granulată, se întrebuințează în construcții, iar în pulbere, ca masă izolantă.

Mersul ascendent al gazelor. Oxigenul din aerul încălzit la 500—700°C, care se introduce în furnal în regiunea cea mai fierbinte, reacționează cu cărbunele, oxidându-l la bioxid de carbon :

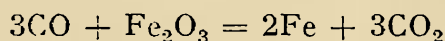


Reacția este însoțită de dezvoltare de căldură, care favorizează combustia. În mersul lui către partea superioară a furnalului, bioxidul de carbon întâlnește straturi de cărbune incandescent care îl reduc la oxid de carbon :



Reacția se desfășoară cu absorbție de căldură; deci, temperatura zonei respective descrește.

Oxidul de carbon rezultat reduce oxidul de fier din straturile cu care se întâlnește în contra-curent :



Bioxidul de carbon din nou format este redus la oxid de carbon; aceste reacții alternative au loc pînă cînd gazele ajung în zona de preîncălzire, unde temperatura mai scăzută nu mai permite reducerea bioxidului de carbon.

Gazele, cînd părăsesc furnalul, conțin circa 30% CO, 6—9% CO₂, 1—2% H₂, 1—2% CH₄, cum și azotul din aerul introdus în furnal. Deoarece gazele cedează căldura lor minereului pe care îl întâlnesc, la ieșirea din furnal au o temperatură de 200°C și o putere calorifică de circa 1 000 kcal/m³.

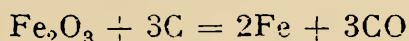
Gazele sînt purificate de praf și apoi folosite pentru încălzirea aerului ce urmează să fie suflat în furnal, încălzire care se face în recuperatoare de căldură (caupere). În modul acesta se realizează o economie de combustibil.

Cauperele sînt turnuri cilindrice construite din cărămizi refractare și străbătute de canale verticale. Gazele care vin de la furnal ard în cauper și încălzesc puternic pereții acestuia. Cînd cauperul este încălzit, se trece prin el aerul ce trebuie să intre în furnal, preîncălzindu-l în modul acesta.

Prisosul de gaze ieșite din furnal mai folosește și la încălzirea cuptoarelor Siemens-Martin, a cazanelor de abur, la alimentarea motoarelor cu gaz și în alte aplicații industriale. Se poate spune că furnalul este cel mai mare generator de gaz.

La unele furnale moderne, aerul suflat se îmbogățește cu oxigen, îmbunătățind astfel condițiile de funcționare (creșterea productivității furnalului, economie de combustibil, eliminarea preîncălzirii aerului în caupere etc.) și calitatea produsului obținut.

Furnalul electric. Furnalele electrice (fig. 203) au formă de turn cilindric, mai lat la bază, unde se găsesc mai mulți electrozi de grafit. Arcul voltaic produs între electrozi și minereu furnizează temperatura necesară reducerii minereului. Reducerea se face de cărbunele adăugat în cuptor :



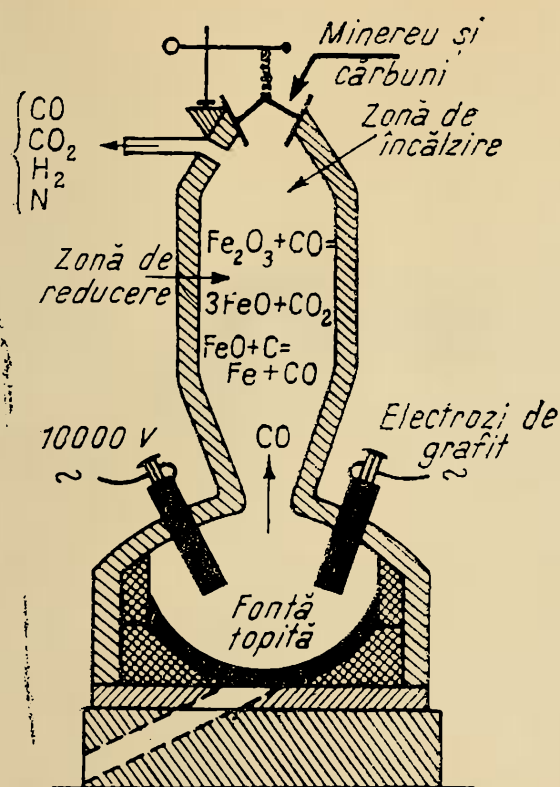


Fig. 203. Furnal electric.

cum și de oxidul de carbon format. Deoarece reacțiile în cuptor au loc fără introducerea de aer din afară, gazele care se formează conțin în majoritate oxid de carbon. Acesta nefiind amestecat cu aer, reacțiile se desfășoară mai repede decât în furnalele obișnuite.

Calitățile de fonte. Fonta conține până la 10 % substanțe străine, dintre care 2—5 % carbon, iar restul cantități mici de siliciu, mangan, fosfor, sulf, cupru, etc. provenite din minereu și care n-au fost reținute în zgură. Siliciul și manganul îmbunătățesc calitățile fontei; sulful o face mai fărmicioasă, iar fosforul, mai fluidă.

Există trei categorii de fonte: fonte de turnătorie, fonte de afinare și feroaliaje.

Fonta de turnătorie este cenușie în spărtură; ea conține carbonul în cea mai mare parte sub formă de grafit, care îi dă culoarea, iar restul sub formă de cementită.

Fonta de turnătorie se topește la 1 200 — 1 500 °C; se toarnă ușor și se poate lucra cu pila. Ea este folosită pentru radiatoare și calorifere, postamente de mașini, plite și ceaune de bucătărie etc.

Fonta de afinare conține carbonul sub formă de cementită, din care cauză are culoarea mai deschisă și este mai dură. Ea este folosită pentru fabricarea oțelului.

Feroaliajele servesc la fabricarea oțelurilor, unele ca dezoxidanți, altele pentru a introduce anumite componente în aliaj. După elementele pe care le conțin, se deosebesc: fonta oglindă, cu 6—22 % Mn, feromanganul, cu 25—80 % Mn, ferossiliciul, cu până la 15 % Si, ferocromul, cu 50—70 % Cr, feromolibdenul, cu 50—75 % Mo, ferowolframul, cu 70—80 % W, ferovanadiul, cu 30—50 % V, ferotitanul, cu 10—15 % Ti etc.

Feroaliajele se obțin de obicei în cuptoare electrice cu electrozi de cărbune grafitat, similare cu cuptoarele de la fabricarea carbidului. Ferossiliciul, ferocromul și feromanganul pot fi produse și în furnale.

Oțelul. Oțelul se deosebește de fontă prin conținutul mai mic de carbon cum și de alte elemente (Si, P, S, Mn etc.). El se obține din fontă prin reducerea conținutului procentual de elemente străine, prin oxidarea acestora. Operația se realizează insuflând aer sub presiune prin fontă topită. Există mai multe procedee pentru fabricarea oțelurilor.

În *procedeul Bessemer* se folosesc cuptoare speciale în formă de pară, numite convertizoare (fig. 204), căptușite cu cărămizi refractare de natură acidă (cuart). Convertizoarele sînt oscilante în jurul unui ax care se prelun-

gește în partea inferioară a convertizorului și prin care se introduce aer fierbinte, sub presiunea de 2 — 4 at. Acesta străbate fonta topită de jos în sus, oxidînd impuritățile: carbonul este trecut în oxid de carbon, CO , fosforul în anhidridă fosforică, P_2O_5 , siliciul în bioxid de siliciu, SiO_2 , manganul în oxid, Mn_3O_4 . Trecerea aerului în scopul decarburării fontei trebuie oprită în momentul în care fierul ar începe să se oxideze.

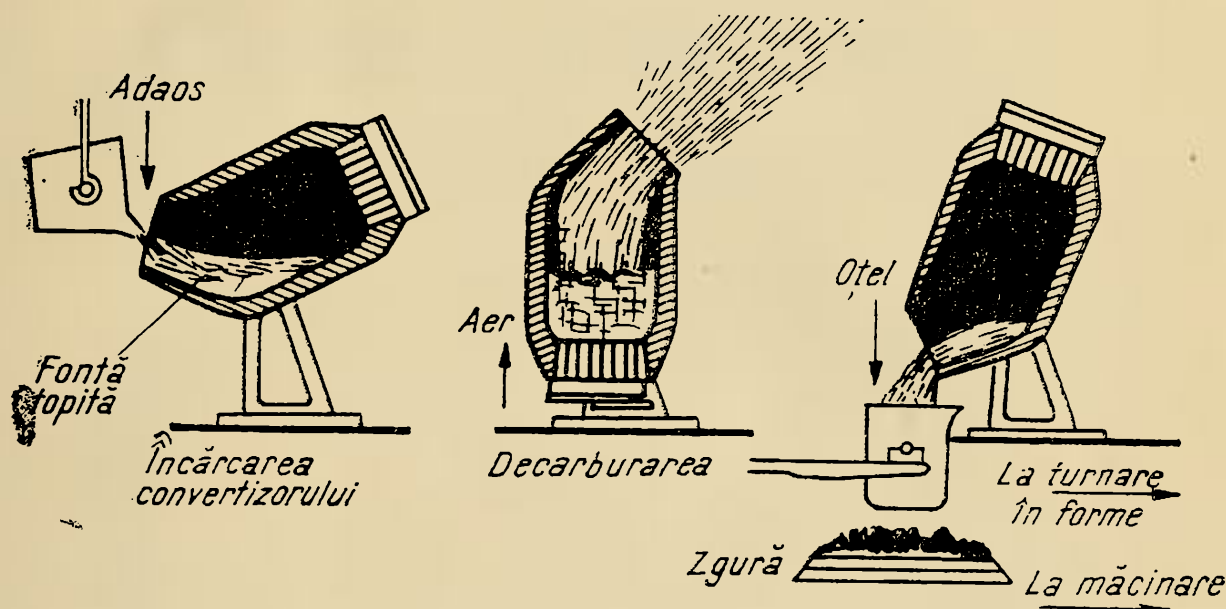
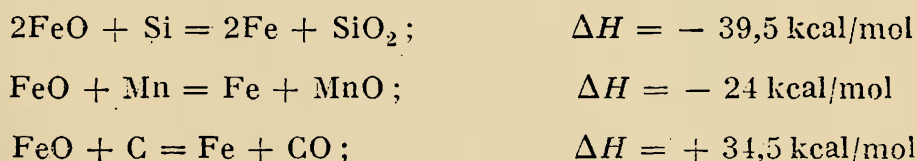


Fig. 204. Convertizor Bessemer pentru fabricarea oțelului.

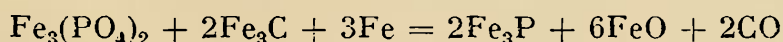
Deoarece oxidările se fac cu dezvoltare de căldură, temperatura se ridică în timpul procesului la $1\ 600^\circ\text{C}$, ceea ce menține fierul în stare fluidă. Pentru dezoxidare se adaugă în topitură feromangan sau ferosiliciu (o dată cu aceasta se potrivesc și proporțiile cerute de mangan sau siliciu):



Oxizii formați reacționează între ei și rezultă silicați de mangan și de fier.

Ca dezoxidanți se mai pot folosi aluminiul, vanadiul, titanul sau alte metale care prezintă mare afinitate pentru oxigen.

În convertizorul Bessemer se poate lucra numai cu fontă săracă în fosfor, deoarece fosforul reacționează cu carbura de fier, formînd fosfura de fier, Fe_3P :



Oxidul feros format concomitent reacționează cu silica din căptușeală și rezultă un silicat, iar fosfura de fier trece în oțelul în curs de formare. Oțelul devine casant cînd conține mai mult decît 0,1% fosfor.

Procedeul Thomas se deosebește de procedeul Bessemer numai prin natura căptușelii refractare a convertizorului; la acest procedeu căptușeala

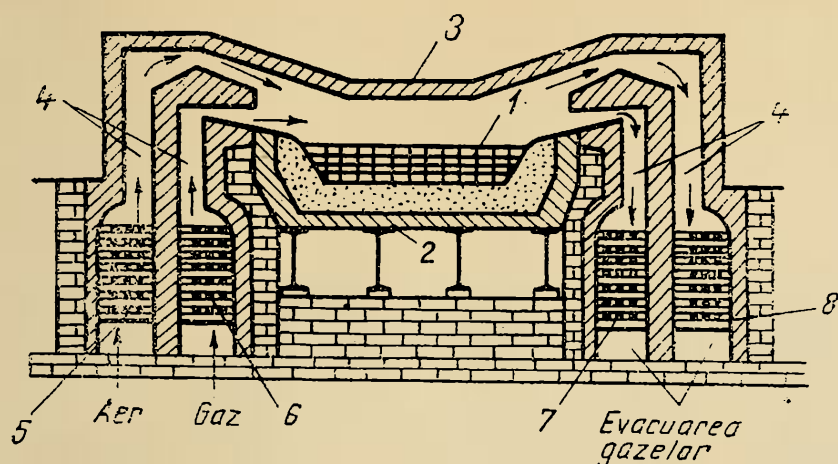


Fig. 205. Cuptor Siemens-Martin :

1 — spațiu de topire; 2 — vatră cuptorului; 3 — boltă cuptorului; 4 — canale pentru aducerea gazului și aerului și pentru evacuarea produselor de ardere; 5, 6, 7, 8 — camere de recuperare.

cu vatră căptușită de material refractar bazic sau acid, care permite prelucrarea oricăror calități de fonte (fig. 205).

Fonta este introdusă prin uși laterale în cuptor, unde este încălzită cu gaze la 1 500 — 1 900°C, când toate impuritățile sînt oxidate; masa topită se scurge apoi printr-un jgheab.

În partea inferioară a cuptorului se găsesc patru camere de recuperare a căldurii, umplute cu cărămizi de șamotă. Gazele din cuptor, avînd temperatura de circa 1 600°C, înainte de a fi evacuate străbat două din cele patru camere. După ce acestea sînt încălzite puternic, gazele fierbinți sînt îndrumate (printr-un sistem de ventile) în celelalte două camere. În acest timp, prin camerele încălzite se trec aer și gaze combustibile (de generator, de furnal sau de cocserie), care intră apoi în cuptor unde ard, formînd o flacără de 1 800°C. Din 20 în 20 min se schimbă direcția gazului combustibil și a aerului, cum și a gazelor arse. În modul acesta, o mare parte din căldura gazelor evacuate este valorificată. Deoarece la ieșirea din recuperator gazele mai au o temperatură de 500 — 600°C, ele sînt folosite pentru diferite scopuri industriale.

În procedeul Siemens-Martin, pentru oxidarea impurităților (Si, Mn, C) se reglează flacăra care trece peste fontă, astfel încît să conțină un exces de oxigen, adică să fie oxidantă, sau se amestecă fonta cu mine-reuri oxidice de fier.

Spre deosebire de procedeul cu convertizor, la procedeul Siemens-Martin oxidarea este mult mai lentă (6 ore în loc de 20 min), dar decarburaarea este mai înaintată.

După îndepărtarea impurităților prin formarea zgurii se pot adăuga oțelului feroaliaje (de crom, nichel, wolfram, vanadiu, molibden etc.) care îi măresc duritatea. Oțelul produs în acest procedeu este de calitate superioară celui obținut în convertizoarele Bessemer.

În cuptoarele Siemens-Martin se poate topi și fier vechi, pentru obținerea diferitelor calități de oțel. De aceea, aceste cuptoare au valoare

este de natură bazică (dolomit, carbonat de calciu). Cu procedeul Thomas se pot prelucra fonte bogate în fosfor. Pentru trecerea fosforului din fontă în zgură se adaugă CaO (var); rezultă o zgură cu pînă la 25% P_2O_5 , sub formă de fosfat de calciu. Cum acesta este asimilabil de către plante, zgura Thomas se întrebunțează ca îngrășămint agricol (făină Thomas).

În procedeul Siemens-Martin se folosește un cuptor

economică mai mare și sînt mai răspîndite decît convertizoarele. Aproape 80 % din producția mondială de oțel este fabricată în cuptoare Siemens-Martin.

Procedeul LD folosește un convertizor care, după construcție, nu se deosebește de celelalte convertizoare, dar are partea inferioară închisă. În fonta topită se suflă direct, pe deasupra, un curent de oxigen cu o presiune de 10—14 at. Folosirea oxigenului în convertizoare permite obținerea unui oțel de aceeași calitate ca a oțelului Siemens-Martin cum și topirea fierului vechi.

Transformarea fontei în oțel în convertizorul LD are avantajul unei productivități înalte și a unui preț de cost mai mic decît la elaborarea oțelului după alte procedee.

Procedeul electric este condiționat de existența de energie electrică ieftină ca sursă de căldură necesară procesului metalurgic. Oțelul obținut prin procedeul electric nu conține impurități care ar putea fi introduse de către gazele de combustie (ca în procedeul Siemens-Martin) și procentul de FeO este foarte mic, avînd în vedere că mediul nu este oxidant. Cum în cuptoarele electrice se pot realiza temperaturi mai înalte decît în celelalte procedee (pînă la 2 000°C), conducerea procesului de fabricație a oțelului se poate face independent de compoziția fontei. De aceea, prin procedeul electric se pot realiza oțeluri speciale, de calități superioare.

După modul cum energia electrică este transformată în energie termică, se deosebesc :

— *cuptoare cu arc*, în care căldura este dată de un arc electric între doi sau mai mulți electrozi (fig. 206);

— *cuptoare cu rezistență*, la care căldura se degajă prin trecerea curentului electric prin conductori cu rezistență electrică mare;

— *cuptoare cu inducție*, la care căldura se degajă la trecerea curentului electric de inducție prin metalul care se încălzește.

Cele mai folosite sînt cuptoarele cu arc.

Tratamente termice ale oțelurilor. Oțelul este mai dur decît fierul, mai elastic, mai puțin ductil și maleabil și se poate lucra cu ciocanul numai la cald. Toate proprietățile oțelului se apropie de cele ale fontei cînd crește conținutul de carbon și se apropie de cele ale fierului cînd scade conținutul în carbon.

Carbonul imprimă oțelului proprietățile lui principale, deși mai sînt și alte ele-

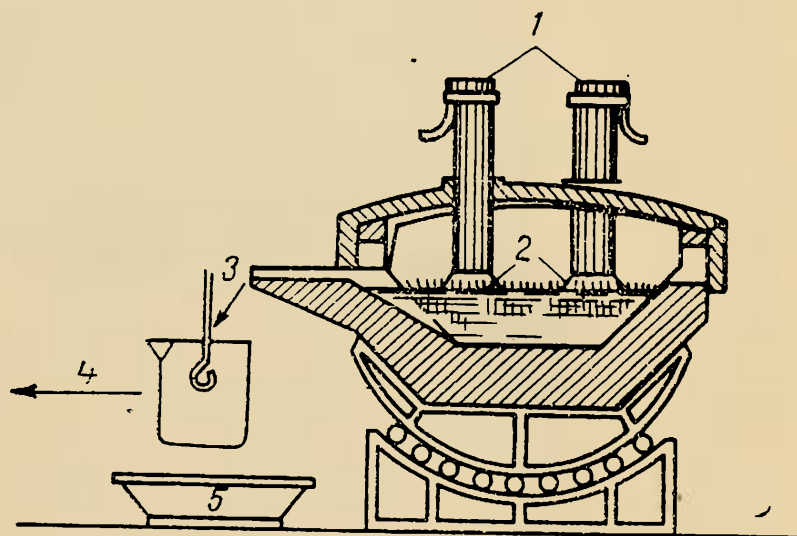


Fig. 206. Cuptor electric cu arc pentru fabricarea oțelului :

1 — electrozi de grafit; 2 — arc electric; 3 — oțel topit; 4 — spre canalul de turnare; 5 — zgură.

mente care influențează calitățile tehnice ale unui oțel, de exemplu siliciul, fosforul, manganul, sulful etc. Astfel, fosforul îl face fărâmicios la temperatura obișnuită, iar sulful la cald; manganul îi conferă o duritate mai mare și scade acțiunea dăunătoare a sulfului etc.

O caracteristică principală a oțelului este puterea de călire. *Călirea* este operația prin care oțelul dobândește noi proprietăți, când, după o încălzire puternică, este răcit brusc prin introducere într-un lichid rece (apă, ulei, mercur). Acest caracter deosebește oțelul de fier. Prin călire, oțelul devine mai dur și casant; el poate zgîria sticla, are o mare elasticitate și rezistență electrică, dar nu se poate lucra cu pila.

Mărirea durității oțelului prin călire se explică prin faptul că la încălzire aliajele de fier-carbon (care conțin mai puțin de 1,7 % C) trec în austenită, care la răcire bruscă se transformă în martensită. Aceasta se caracterizează printr-o deosebită duritate. Temperatura necesară încălzirii variază în jurul a 900°C, depinzând de conținutul de carbon al oțelului. Dacă se încălzește la o temperatură mai ridicată se separă perlita: duritatea oțelului scade, în schimb, crește rezistența. De aceea trebuie potrivită temperatura și durata de încălzire în așa mod încît să se obțină porțiunile necesare de martensită și perlită, care conferă oțelului duritate și rezistență.

Dacă răcirea oțelului se face lent austenita se descompune treptat în ferită și perlită și oțelul devine moale.

Altă posibilitate de a modifica unele proprietăți ale pieselor de oțel este aplicarea unor tratamente chimico-termice, de exemplu *cementarea*. Aceasta constă în introducerea unui element oarecare prin difuziune, la suprafața unui metal sau aliaj. Dintre cementările mai obișnuite, mai importantă este *cementarea cu carbon*. Ea se aplică pieselor din oțel moale, pentru a forma la suprafața lor un strat de cementită, care prin călire capătă duritatea mare, în timp ce miezul piesei rămîne neschimbat. Dacă oțelul se încălzește într-o atmosferă de amoniac, se formează la suprafața lui un strat de azoturi (nitruri) de fier, care sînt foarte dure. Operația se numește *nitrurare*. Tot așa se poate aplica la suprafața oțelului un strat de aliaj de fier și aluminiu, introducînd piesa de oțel în aluminiu topit sau încălzind-o într-un amestec de pulbere de aluminiu și oxid de aluminiu; operația se numește *alitare*.

Calitățile de oțel. După compoziția chimică există două categorii de oțeluri: oțelurile-carbon și oțelurile speciale.

Oțelurile-carbon sînt aliaje de fier cu carbon care mai pot conține și Mn, Si, S, P, în anumite limite admisibile. *Oțelurile-carbon obișnuite* sînt întrebuintate în construcții mecanice unde nu se cer condiții speciale de calitate. Ele au un conținut de sulf și fosfor de maximum 0,10 %. *Oțelurile-carbon de calitate* au un grad de puritate mai ridicat și sînt folosite pentru piese supuse la solicitări deosebite.

Oțelurile speciale conțin în afară de componentele oțelului-carbon și alte elemente ca: Ni, Cr, V, W, Co, Be etc. sau au un conținut mai ridicat în Si sau Mn.

Proprietățile oțelurilor speciale sînt datorite influențelor pe care adaosurile în compoziția lor le exercită asupra componentelor structurale ale fierului. Astfel, nichelul, manganul, cromul sau vanadiul adăugate oțelurilor cauzează la răcirea lentă a topiturii formarea martensitei în locul perlitei, sau cînd aceste adaosuri se găsesc în cantități mai mari, a austenitei.

Adaosul de *nicel* mărește rezistența mecanică a oțelului; oțelul cu mai mult de 0,5 % Ni este folosit la construcții de mașini; oțelul cu 22 % Ni fiind mai rezistent la coroziune este adecvat pentru ventile ce lucrează în apa de mare; oțelul cu 24 — 32 % Ni este folosit pentru rezistențe electrice (încălzitoare, mașini de călcat etc.); oțelul cu 36 % Ni, numit *invar*, avînd un foarte mic coeficient de dilatație, este folosit pentru confecționarea instrumentelor de precizie (pendule, roți de ceasornic etc.) și a măsurilor etalon etc.

Prezența *cromului* imprimă oțelului o duritate mai mare, deoarece el formează cu carbonul o carbură de crom, un compus foarte dur. Oțelurile speciale cu crom sînt folosite pentru confecționarea de unelte, bile și role de rulmenți, piese inoxidabile etc.

Vanadiul face ca structura oțelului să fie mai fină și mai densă decît a oțelului-carbon. Cantități infime de vanadiu măresc cu 50 % elasticitatea și rezistența la rupere a oțelului. Din aceste oțeluri se confecționează scule și părți de mașini mai solicitate.

Efectul prezenței *molibdenului* constă în creșterea rezistenței la alungire a oțelurilor; asemenea oțeluri se întrebuintează la unele piese de mașini solicitate în mod special.

Manganul, după proporția în care este introdus, imprimă oțelului diferite calități. Oțelurile cu 2 — 6 % Mn sînt casante; dacă însă oțelul respectiv are un conținut foarte scăzut în carbon, atunci devine ductil și poate fi folosit la confecționarea de organe de mașini (ce sînt supuse la eforturi mari). Oțelurile cu 5 — 7 % Mn sînt folosite la piesele care trebuie să aibă o mare duritate, dar o mică rezistență la șoc. Rezistența oțelului poate fi însă îmbunătățită prin tratamente speciale. Asemenea oțeluri sînt adecvate pentru confecționarea de fălci de concasare, mori cu bile, încrucișări și macazuri pentru căile ferate etc.

Oțelul cu *wolfram*, în proporție de 3 — 7 %, este întrebuintat pentru confecționarea magnetilor permanenți. Wolframul mărește stabilitatea oțelurilor și micșorează pericolul de fisurare în timpul forjării. Oțelurile „rapide“, numite astfel, deoarece din ele se confecționează cuțite și burghie folosite la viteză mare de tăiere, conțin un procent ridicat de wolfram (circa 14 %).

Siliciul, spre deosebire de celelalte elemente de aliere, nu influențează proprietățile mecanice ale oțelurilor decît dacă se găsește în proporție de 4 — 5 %. El imprimă oțelului o rezistență și o tenacitate mare. Oțelurile cu 1 — 4 % Si se folosesc în electrotehnică pentru confecționarea tolelor (miezului) de transformator, polilor de motoare și dinamuri etc.

La noi în țară, în anii construcției socialiste, au fost reconstruite și mecanizate furnalele existente, cum sînt cele de la Hunedoara, cuptoarele Siemens Martin de la Reșița și s-au construit noi agregate siderurgice de mare capacitate. Astfel, la Combinatul siderurgic din Hunedoara s-a pus în funcțiune unul din cele mai mari și mai moderne furnale din țara noastră și trei cuptoare Siemens-Martin de mare capacitate. Minereurile de fier pentru fabricarea fontei sînt pregătite în fabrici de „aglomerare“ (minereul de fier este aglomerat în prezența calcarului) la Reșița, Hunedoara și Teliuc. La toate furnalele s-a introdus gazul metan pentru combustie, micșorîndu-se în modul acesta cantitățile de cocs necesare combustiei. La uzinele

de tablă subțire“ din Galați s-au construit instalații noi de laminat tablă, iar la Roman s-a construit unul din cele mai puternice laminoare de țevi din lume. Este în curs de construcție noul combinat siderurgic de la Galați, cel mai mare din țară.

Proprietățile fizice ale fierului. Fierul chimic pur este un metal alb, lucios; are duritate mică (4,5), dar densitatea mare (7,86).

Fierul prezintă două forme structurale diferite după temperatura la care se găsește. Pînă la 906°C fierul are o rețea cubică centrată intern. Între 906 și 1401°C , cubul elementar din rețeaua cristalină a fierului are fețele centrate. Peste 1401°C , rețeaua cristalină revine la forma de cub centrat intern (fig. 207).

Fierul pur prezintă ca proprietate caracteristică feromagnetismul (v. „Proprietățile metalelor“), proprietate pe care o păstrează pînă la 768°C ¹). În această formă fierul este notat ca fier α . Prin fier δ se notează modificarea fierului de aceeași structură ca și fierul α , dar fără proprietăți feromagnetice²). Modificarea structurală a fierului stabilă între 906 și 1401°C se notează ca fier γ (fig. 207).

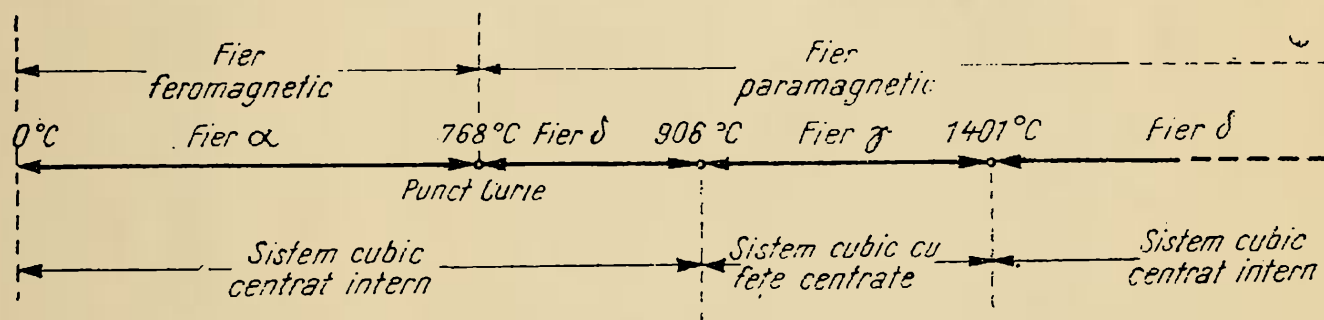


Fig. 207. Formele structurale ale fierului.

Spre deosebire de fierul care conține carbon, fierul pur își pierde magnetismul de îndată ce este îndepărtat din câmpul magnetic. Pe această proprietate se bazează folosirea lui în electrotehnică, de exemplu ca miez de transformatoare.

Cînd fierul se aliază cu carbon, atomii de carbon se intercalează în rețeaua cristalină a fierului pur. Astfel, dacă în rețeaua cristalină a fierului γ , o parte din centrele și mijlocul muchiilor cubului elementar sînt ocupate de atomi de carbon, rezultă austenita. (Numărul de atomi de carbon intercalați în rețeaua cristalină a fierului variază între 1 și 8% atomi carbon față de atomii de fier.) În modul acesta rețeaua cristalină este lărgită uniform în toate direcțiile (fig. 208).

În mod similar, cînd în rețeaua cristalină a fierului α se intercalează atomi de carbon rezultă martensita. (Numărul de atomi de carbon intercalați în rețea variază între 1 și 6% atomi de carbon). Și în acest caz, rețeaua cristalină a fierului α este lărgită, însă în mod neuniform (fig. 209).

Deci austenita și martensita pot fi considerate soluții solide de carbon în fier.

În cazul cementitei, care este o combinație de fier și carbon, Fe_3C , rețeaua cristalină este diferită de a fierului pur; atomii de fier formează prisme în ale căror centre se găsesc atomii de carbon.

¹) Temperatură la care fierul pierde brusc proprietățile magnetice (feromagnetismul trece în paramagnetism), constituind „punctul sau temperatura Curie“.

²) Inițial s-a notat ca fier β , fierul în domeniul de temperatură $768 - 906^{\circ}\text{C}$; nu s-a constatat însă nici o diferență între fierul β și fierul δ .

Proprietățile chimice ale fierului. Fierul este rezistent în aer uscat, la temperatură obișnuită ; încălzit în aer la temperatură înaltă se oxidează și trece în oxid fero-feric, Fe_3O_4 . (Acest oxid se formează la forjarea fierului încălzit la roșu.) În stare fin divizată este piroforic în curent de oxigen.

Fierul se combină ușor la cald cu clorul (formînd FeCl_3), cu sulful (cînd rezultă FeS), cu fosforul etc. Are tendința accentuată să se combine cu

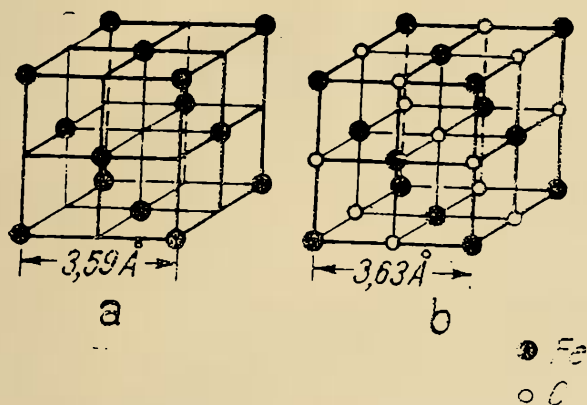


Fig. 208. Rețeaua cristalină a austenitei :
a – fier ; b – austenită.

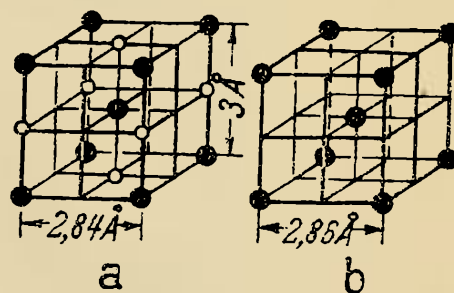


Fig. 209. Rețeaua cristalină a martensitei :
a – martensită ; b – fier α .

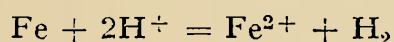
carbonul formînd carburi, care se dizolvă în masa metalică, imprimîndu-i calități speciale. De asemenea se poate combina cu siliciul.

La temperatură obișnuită, în absența aerului, fierul nu este atacat de apa pură, întrucît se formează un strat de hidroxid feros, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, care are acțiune protectoare. În prezența aerului se formează însă un strat de oxid de fier(III) hidratat, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, care fiind poros permite corodarea mai departe a fierului (ruginirea).

La temperaturi ridicate, fierul reacționează cu apa, formînd Fe_3O_4 și punînd în libertate hidrogen. (Una din cele mai vechi metode tehnice pentru obținerea hidrogenului constă în trecerea vaporilor de apă peste fier înroșit.)

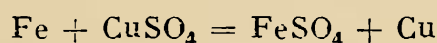
Hidroxidul de sodiu diluat nu atacă fierul în absența aerului, întrucît ionii OH^- micșorează solubilitatea $\text{Fe}(\text{OH})_2$ format superficial. În schimb, hidroxidul de sodiu concentrat atacă fierul chiar în absența aerului, la temperatură ridicată, deoarece se formează o combinație complexă, care fiind solubilă permite continuarea reacției asupra metalului.

Conform poziției sale în seria tensiunilor electrochimice, fierul reacționează cu acizi diluați ; în absență de aer se formează săruri de $\text{Fe}(\text{II})$ și hidrogen :



Acidul sulfuric concentrat, ca și acidul azotic, pasivizează fierul. Așa se explică de ce acești acizi se pot transporta în cisterne de oțel.

Fierul înlocuiește metalele mai puțin active din combinațiile lor. Se reamintește reacția între fier și sulfatul de cupru :



COMBINAȚIILE FIERULUI

În combinațiile sale, fierul manifestă de obicei stările de oxidare +2 și +3. Combinațiile de Fe(II) sînt considerate derivînd de la FeO, iar cele de Fe(III), de la Fe₂O₃. Mai rar există combinații în care fierul se găsește ca Fe(VI), de exemplu feratii, M₂^I[FeO₄], cum este feratul de potasiu, K₂[FeO₄], izomorf cu sulfatul de potasiu. Se cunosc și cîteva combinații în care fierul se găsește ca Fe(IV).

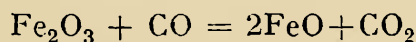
Majoritatea sărurilor de Fe(II) și Fe(III) sînt solubile în apă ; insolubili sînt fosfații, carbonatul și sulfurile.

Sărurile fierului pot forma cu ușurință săruri duble cu sărurile unor elemente mai puternic electropozitive.

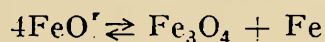
COMBINAȚIILE FIERULUI CU OXIGENUL

Cu oxigenul, fierul formează trei oxizi : oxidul de Fe(II), FeO, oxidul de Fe(III), Fe₂O₃, și oxidul de Fe(II) — Fe(III), Fe₃O₄ ; ei se găsesc foarte mult răspîndiți în natură.

Oxidul de fier(II) sau *oxidul feros*, FeO, se poate obține prin descompunerea termică a oxalatului de Fe(II) sau prin reducerea oxidului de Fe(III) cu hidrogen sau oxid de carbon :

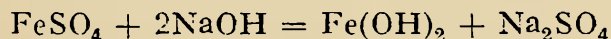


Este o pulbere neagră piroforă care se oxidează ușor trecînd în Fe₂O₃. Este stabil la temperaturi peste 570°C ; sub această temperatură se descompune :



Are caracter bazic ; prin combinare cu acizi dă ionul Fe²⁺.

Hidroxidul de fier(II) sau *hidroxidul feros*, Fe(OH)₂, se obține prin acțiunea hidroxizilor alcalini asupra unei soluții de sare feroasă :



Este un precipitat de culoare albă, care la aer se închide imediat la culoare, deoarece cu oxigenul formează oxidul de Fe(III) hidratat, de culoare brună.

Se dizolvă ușor în acizi. Cu hidroxidul de sodiu concentrat, Fe(OH)₂ trece în *hidroxoferat (II) de sodiu*, Na₂[Fe(OH)₄].

Oxidul de fier(III) sau *oxidul feric*, Fe₂O₃, se găsește în natură ca mineralul *hematit* care are structura corindonului (α — Al₂O₃), anume hexagonal compactă, și se numește α — Fe₂O₃. El constituie o materie primă importantă pentru extragerea fierului. Oxidul de Fe(III) se poate prepara și prin calcinarea oxidului de Fe(III) hidratat, cînd are structură cubică compactă și se numește γ — Fe₂O₃. Se prezintă ca o pulbere roșie sau ca o masă cristalină de culoare închisă, foarte rezistentă față de acizi. În stare topită

este folosit la prepararea electrozilor, diafragmelor și vaselor care trebuie să aibă o mare rezistență (în procese chimice și electrolitice). Uneori se adaugă în compoziția unor vopsele (cînd este cunoscut sub numele de „miniu de fier“, „ocru roșu“ sau „roșu de Veneția“ etc.). De asemenea folosește drept catalizator la prepararea anhidridei sulfurice, în ceramică pentru smalturi, în industria textilă ca mordant, în industria cauciucului etc.

Oxidul de Fe(III) hidratat se găsește răspîndit în natură ca diferite minerale în a căror compoziție conținutul de apă variază. Numai *limonitul*, care este aparent amorf, și modificarea lui cristalină, *goethitul*, au un conținut definit de apă, corespunzător formulei $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, respectiv $\text{FeO}(\text{OH})$, adică de oxihidroxid de fier(III).

Preparat prin tratarea unei soluții a unei sări de Fe(III) cu amoniac sau cu un hidroxid alcalin se prezintă sub forma unui gel de culoare brun-roșiatică, cu conținut variabil de apă, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Proaspăt precipitat are mare putere de adsorbție. Oxidul de Fe(III) hidratat reacționează ușor cu acizii diluați, formînd săruri; poate reacționa și cu hidroxizi alcalini concentrați la cald, formînd ferati (III) ca, de exemplu, feratul (III) de sodiu, NaFeO_2 . Prin urmare, oxidul de Fe (III) are caracter amfoter, dar mai slab acid decît hidroxidul de aluminiu.

Sub formă coloidală se întrebuintează la purificarea apelor, în industria hîrtiei, ca liant al pietrelor artificiale și în medicină.

Oxidul de Fe (II)-Fe (III) sau *oxidul fero-feric*, Fe_3O_4 , este o combinație dublă de oxid de Fe(II) și oxid de Fe(III), $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, din clasa spinelilor, care se găsește în natură ca mineralul *magnetit*; se poate prepara prin trecerea vaporilor de apă peste fier încălzit la roșu sau prin calcinarea peste 1 400°C a Fe_2O_3 . Este o pulbere neagră, cristalină, foarte rezistentă față de acizi. Are proprietăți feromagnetice și o bună conductibilitate electrică, din care cauză este folosit drept material pentru electrozi, mai ales pentru electroliza clorurilor alcaline și a sulfatilor. Se mai folosește în compoziția termitului.

COMBINAȚIILE FIERULUI CU SULFUL

Din combinarea directă a sulfurului cu fierul pot rezulta două sulfuri: monosulfura, FeS , și disulfura, FeS_2 .

Sulfura de fier (III) sau *monosulfura de fier*, FeS , se găsește răspîndită în natură ca mineralul *pirotină*, cristalizată în sistemul hexagonal (de obicei conține și nichel, folosindu-se ca minereu pentru extragerea acestui metal).

În industrie se obține prin topirea directă a fierului cu sulfurul, cînd rezultă în formă compactă de culoare neagră-cenușie. Se folosește pentru prepararea hidrogenului sulfurat (prin tratare cu acizi).

Bisulfura de fier, FeS_2 , se găsește răspîndită în natură sub formă de *pirită*, care cristalizează în sistemul cubic, sau ca *marcasită*, care cristalizează în sistemul rombic, ambele de culoare galbenă strălucitoare. Prin

încălzire pierde ușor sulfurul; la încălzire înaintată are loc o prăjire și rezultă Fe_2O_3 și SO_2 , reacție folosită la obținerea bioxidului de sulf necesar la fabricarea acidului sulfuric.

SĂRURILE FIERULUI

SĂRURILE FIERULUI (II)

Sărurile de fier(II) se obțin prin tratarea fierului cu acizii respectivi diluați. Ele sînt în mare parte solubile în apă: soluțiile lor sînt colorate verzui de către ionul Fe^{2+} . În soluție au reacție acidă din cauza hidrolizei. Cele mai multe săruri pot forma combinații complexe, îndeosebi cu sărurile metalelor alcaline sau de amoniu.

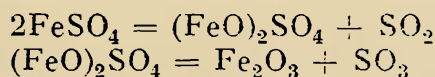
În general, combinațiile fierului(II) au tendință să treacă în combinațiile respective ale fierului(III), mai ales sub acțiunea oxidanților puternici.

Dintre sărurile de fier(II), adică feroase, mai importante sînt: clorura, sulfatul, carbonatul și unele combinații complexe.

Clorura de fier (II) sau *clorura feroasă*, FeCl_2 , se obține tratînd strunjitură de fier cu acid clorhidric, gazos sau soluție, după cum trebuie să se obțină sarea anhidră sau sarea hidratată, $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Este delicvescentă și foarte solubilă în apă și alcool.

Cu cloruri ale unor metale mai puternic electropozitive formează săruri duble de tipul $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{FeCl}_4]$, *tetracloroferatii* (II). Clorura de Fe(II) se întrebuintează ca mordant în vopsitoria textilă, în metalurgie etc.

Sulfatul de fier (II) sau *sulfatul feros*, FeSO_4 , sub formă hidratată $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (*calaican*), este cea mai importantă sare de fier. În industrie se obține prin tratarea deșeurilor de fier cu acid sulfuric diluat sau ca produs secundar la fabricarea alaunului de crom. Se prezintă sub formă de cristale verzi, transparente. La aer se alterează și trece în sulfat de Fe(III) de culoare galbenă-brună. Este solubil în apă. Prin încălzire pierde apa de cristalizare trecînd în sarea anhidră, care este o pulbere albă. Prin calcinare se descompune conform reacției:



Sulfatul de Fe(II) formează cu sulfații alcalini sau cu sulfatul de amoniu, sulfați dubli, ca de exemplu sulfatul dublu de fier și amoniu, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *sarea lui Mohr*.

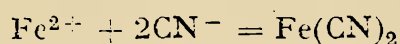
Sulfatul de Fe(II) are întrebuintări ca reducător, la fabricarea unor pigmenți albaștri, la prepararea cernelurilor și a unor coloranți pentru textile, la purificarea apelor, în agricultură pentru combaterea unor boli ale plantelor, ca ierbicid și insecticid, la impregnarea lemnului, în metalurgie etc.

Carbonatul de fier (II) sau *carbonatul feros*, FeCO_3 , se găsește în natură cristalizat în romboedre, ca mineralul *sideroză*, sau dizolvat în ape

minerale ce conțin bioxid de carbon, sub formă de carbonat acid de fier, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. La aer, asemenea ape feruginoase pierd bioxidul de carbon; se separă FeCO_3 care apoi suferă o descompunere și o oxidare de către oxigenul din aer. De aici provine colorarea roșiatică pe care o au uneori aceste ape.

Complecșii de fier (II) sînt de obicei octaedrici. Astfel, halogenurile de fier(II) pot forma cu amoniacul combinații complexe care conțin ionul hexamminoferat, $(\text{II}) \text{Fe}[(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; ele nu sînt stabile în apă. Ionul hexacianoferat (II), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ denumit obișnuit ferocianură, este un foarte stabil și bine cunoscut ion complex al fierului (II). El formează un număr mare de săruri cu diferiți cationi.

Hexacianoferatul(II) de potasiu sau ferocianura de potasiu, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, este cea mai importantă dintre combinațiile complexe ale fierului bivalent. Se obține tratînd o soluție a unei sări de $\text{Fe}(\text{II})$ cu cianură de potasiu. La început se formează un precipitat alb de cianură feroasă :



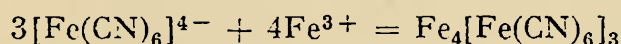
care imediat reacționează cu cianura în exces :



Ferocianura de potasiu este solubilă în apă; din soluție apoasă cristalizează cu trei molecule de apă, în cristale monoclinice, galbene.

Nu este toxică, deoarece ionul $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ este foarte stabil și nu pune în libertate ionii CN^- . Deci, nu dă reacțiile caracteristice nici ale ionilor Fe^{2+} , nici ale ionilor CN^- .

Ferocianura de potasiu, tratată cu o sare de fier(III), dă un precipitat albastru, numit *albastru de Berlin* (sau *albastru de Prusia*), folosit și ca pigment :



Ea se mai întrebuintează la prepararea cianurii de potasiu, la cimentarea oțelului, în vopsitoria textilă și în chimia analitică.

SĂRURILE FIERULUI (III)

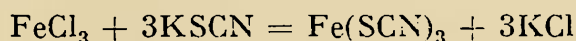
Sărurile de fier (III) se obțin prin oxidarea (de exemplu cu acid azotic) a sărurilor de fier (II) corespunzătoare sau prin tratarea oxidului feric hidratat cu acizii respectivi. Cea mai mare parte din sărurile de $\text{Fe}(\text{III})$ sînt solubile în apă; soluțiile respective sînt de culoare galbenă-brună și au caracter acid din cauza hidrolizei. Reducători puternici, ca clorura stanoasă, hidrogenul sau hidrogenul sulfurat, în soluție acidă, reduc cantitativ sărurile de $\text{Fe}(\text{III})$ în săruri de $\text{Fe}(\text{II})$. Sărurile de $\text{Fe}(\text{III})$ ca și cele de $\text{Fe}(\text{II})$ au tendința să formeze săruri complexe.

Dintre sărurile de $\text{Fe}(\text{III})$, mai importante sînt : clorura, sulfatul, tio-cianatul și unele combinații complexe.

Clorura de fier (III) sau *clorura ferică*, FeCl_3 , se obține anhidră, prin trecerea unui curent de clor peste fier încălzit; în tehnică se prepară trătind fierul cu o soluție de acid clorhidric sau trecînd un curent de clor printr-o soluție de FeCl_2 și evaporînd soluția obținută. Clorura ferică cristalizează de obicei cu șase molecule de apă, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, în cristale galbene. În stare anhidră, cristalizează în foițe hexagonale, care în lumină incidentă au irizații verzi metalice, iar în transparență sînt roșii; este puternic delicvescentă. Clorura de Fe(III) este solubilă în apă, soluția avînd caracter acid din cauza hidrolizei. Cu clorurile unor elemente mai puternic electropozitive formează cloruri duble de tipul $\text{M}^I[\text{FeCl}_4]$ și $\text{M}_2^I[\text{FeCl}_5]$. Clorura de Fe(III) produce coagularea albuminelor. Pe această proprietate se bazează folosirea ei ca hemostatic (coagulînd albuminele din sînge, oprește hemoragiile). Ea se mai folosește ca oxidant în industria coloranților organici, drept mordant în imprimăria textilă, dezinfectant și epurator pentru apă, în metalurgie etc.

Sulfatul de fier (III) sau *sulfatul feric*, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, se obține prin oxidarea soluțiilor de sulfat de fier(II) cu acid azotic sau prin tratarea oxidului de fier cu acid sulfuric concentrat. Este folosit ca mordant în textile, la prepararea *albastrului de Berlin*, la prepararea alaunilor de fier, $\text{M}^I\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, cum este alaunul feriamoniacal, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, sau alaunul de fier și potasiu $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, întrebuintat în industria textilă.

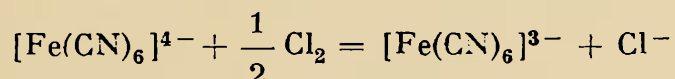
Tiocianatul (rodanura) de fier(III), $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, este un compus de culoare roșie, obținut prin tratarea unei sări de fier(III) cu un tiocianat alcalin sau de amoniu:



Deoarece totdeauna cînd ioni Fe^{3+} sînt în contact cu ioni SCN^- se formează tiocianatul feric, cu colorație roșie caracteristică, această reacție este folosită pentru recunoașterea prezenței sărurilor ferice. Ionii Fe^{2+} nu dau această reacție.

Complecșii de fier (III) se cunosc în număr mare. Ionul hexaacoferat (III), $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, există în soluții puternic acide de săruri ferice, cum și în săruri cristaline puternic hidratate. Afinitatea fierului(III) pentru ammine ca liganzi este slabă; mare este însă afinitatea pentru liganzi care se coordonează prin intermediul oxigenului. Cu ionul de cianură este cunoscut numai ionul hexacianoferat (III), $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ denumit uzual *fericianură*.

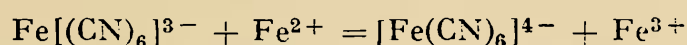
Hexacianoferatul (III) de potasiu sau *fericianura de potasiu*, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, cea mai importantă combinație complexă a fierului(III), se obține prin oxidarea ferocianurii de potasiu, de exemplu cu clor:



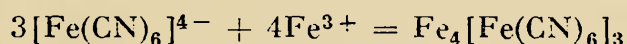
Este o substanță cristalină de culoare roșie, solubilă în apă. Este toxică, deoarece fiind instabilă, pune în libertate ioni CN^- . Prin tratarea fericianu-

rii de potasiu cu o sare de fier (III) se obține un precipitant numit *albastrul lui Turnbull*.

În prima etapă are loc un schimb de sarcini între fierul existent sub formă de ioni liberi și fierul legat complex :



după care se produce reacția :



Prin urmare, precipitatele de albastru de Berlin și albastrul lui Turnbull sint în principiu identice.

COBALTUL, Co

Răspîndire în natură. Cobaltul este extrem de răspîndit în natură, mai ales sub formă de arseniuri : *smaltina* (arseniură de cobalt, CoAs_2) și *cobaltina* (sulfoarseniură de cobalt, CoAsS). De cele mai multe ori, mineralele de cobalt însoțesc mineralele de nichel.

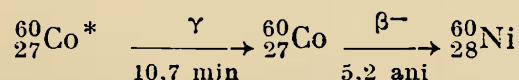
Zăcămintele bogate de minerale de cobalt se găsesc în Katanga (Congo), Canada, Scandinavia.

Preparare. Sursele cele mai importante pentru obținerea cobaltului sînt reziduurile obținute la topirea minereurilor arsenifere de nichel, cupru și plumb. Prepararea cobaltului pur este destul de complicată, mai ales în ceea ce privește separarea lui de nichel. De obicei, prepararea se oprește la oxidul de cobalt, folosit ca atare ca pigment albastru pentru ceramică.

Astăzi, în măsură crescîndă se efectuează însă și obținerea cobaltului metalic, prin reducerea cu cărbune de lemn a oxidului de cobalt rezultat prin prăjirea smaltinei și supus unei serii de operații de separare și purificare, sau prin reducerea cu hidrogen a unui complex de cobalt.

Proprietăți. Cobaltul este un metal asemănător fierului. Ca și acesta, este greu, are un punct de topire relativ înalt și este feromagnetic. Spre deosebire de fier este dur și rezistent.

Dintre izotopii cobaltului, izotopul ^{60}Co prezintă proprietăți radioactive ; el trece într-un izotop al nichelului conform schemei :



La temperatură obișnuită, cobaltul este stabil la aer și umiditate ; la temperatură ridicată se oxidează la aer. Ca pulbere este piroforic. Se combină ușor cu halogenii. La temperatură mai ridicată se combină și cu sulfurul, fosforul, arsenul, antimoniul etc. Este atacat de acizi minerali diluați ; acidul azotic concentrat îl pasivizează. Cu fierul și nichelul formează cristale mixte.

Întrebuințări. Cobaltul ca metal este folosit pentru aliaje. Izotopul ^{60}Co , întrucît are o radiație pătrunzătoare și viață radioactivă lungă, este utilizat ca sursă de radiații, de exemplu în tehnică pentru cercetarea metalelor, în medicină în tratamentul cancerului etc.

Aliajele de cobalt sînt foarte rezistente la coroziune; ele au mare duritate și elasticitate, mai ales aliajele cu crom cu adaos de wolfram și molibden. *Stelitul* este un aliaj format din 40—55% Co, 15—35% Cr, 10—25% W, 1,5—2,5% C, pînă la 5% Fe și, uneori, puțin mangan și siliciu. Avînd o duritate foarte mare este utilizat pentru cuțite de strung. *Widia* este o carbură de wolfram cementată cu cobalt și folosită ca „metal dur”.

COMBINAȚIILE COBALTULUI

Descrescerea stabilității spre stări de oxidare superioare și stabilitatea stării +2 (în comparație cu starea +3), observată la Ti, V, Cr, Mn și Fe, se manifestă și la cobalt.

Cobaltul formează combinații în care gradele de oxidare sînt +1, +2, +3 și +4. De obicei, în combinațiile simple, cobaltul este sub formă de Co (II), iar în combinațiile complexe, sub formă de Co (III).

COMBINAȚIILE COBALTULUI CU OXIGENUL

Cu oxigenul, cobaltul formează *oxidul de cobalt* (II) sau *oxidul cobaltos*, CoO, și *oxidul de cobalt* (III) sau *sescvioxidul de cobalt* sau *oxidul cobaltic*, Co₂O₃, care sînt oxizi bazici, cum și *oxidul mixt*, Co₃O₄. *Bioxidul de cobalt*, CoO₂, nu a fost separat în stare pură.

Toți oxizii de cobalt, prin încălzire puternică, trec în Co₃O₄, iar prin reducere cu hidrogen trec în cobalt metalic.

Oxidul de cobalt (II) sau *oxidul cobaltos*, CoO, rezultă prin încălzire în absența aerului, a hidroxidului, carbonatului sau azotatului de Co (II). Este o pulbere de culoare verde închisă, formată din cristale cubice mărunte. Prin încălzire la 400—500°C, în atmosferă de oxigen, trece în Co₃O₄, care are structură spinelică. Prin calcinare cu oxid de aluminiu formează combinația dublă CoO.Al₂O₃, de culoare albastră (*albastrul lui Thénard*); iar prin calcinare cu oxid de zinc formează combinația dublă CoO.ZnO, de culoare verde (*verdele lui Rinmann*), ambele de tipul spinelilor.

Hidroxidul de cobalt (II) sau *hidroxidul cobaltos*, Co(OH)₂, rezultă la tratarea unei soluții de sare cobaltoasă cu un hidroxid alcalin, sub forma unui precipitat albastru care cu timpul devine roz. Oxidat de oxigenul din aer sau de alți oxidanți trece în oxidul cobaltic hidratat, Co₂O₃·*x*H₂O, și parțial în bioxid de cobalt hidratat, CoO₂·*x*H₂O. În soluție de hidroxizi alcalini se dizolvă dînd o soluție albastră închisă ce conține ioni [Co(OH)₄]²⁻.

SĂRURILE COBALTULUI

SĂRURILE COBALTULUI (II)

Majoritatea sărurilor simple de cobalt derivă de la Co(II). Ele sînt solubile în apă. Atît în forma hidratată cît și în soluție sînt de culoare roz; prin încălzire devin albastre.

Combinatiile de cobalt (II) hidratate nu sînt de fapt săruri simple, ci combinații complexe care conțin apa legată de metal. Prin încălzire pot fi trecute însă cu ușurință în combinații anhidre. În afară de apă, combinațiile de Co(II) pot adăuna și amoniac, de exemplu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ sau $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.

Dintre sărurile de Co(II), mai importante sînt : clorura, azotatul și sulfatul.

Clorura de cobalt (II) sau *clorura cobaltoasă*, CoCl_2 , este o pulbere de culoare albastră ce se obține prin arderea cobaltului în curent de clor. Este foarte solubilă în apă (soluția avînd culoarea roz). Cu apă formează mai mulți hidrați de culori diferite. De exemplu, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ este colorat în roz ; $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ este roșu ; $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ este roz-violet ; $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ este albastru-violet.

Hexahidratul, chiar în soluție, prin încălzire își schimbă culoarea în albastru. Această schimbare de culoare se datorește deshidratării.

Clorura de cobalt anhidră fiind foarte higroscopică, la aer devine roz ; de aceea este folosită ca indicator de umiditate atmosferică (hîrtie de filtru îmbibată cu clorură de cobalt).

Azotatul de cobalt (II) sau *azotatul cobaltos*, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se obține de obicei prin tratarea cobaltului sau a oxidului de cobalt cu acid azotic diluat. Cristalizează în cristale monoclinice roșii-carmin, foarte solubile în apă. Prin încălzire pierde din apa de cristalizare, iar la temperaturi mai înalte trece în oxid de cobalt.

Este folosit la prepararea pigmentilor, în industria ceramică și a porțelanului pentru glazuri colorate și ca reactiv în laborator.

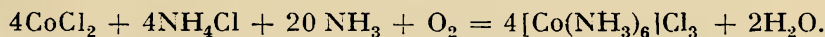
SĂRURILE COBALTULUI (III)

Se cunoaște un număr mic de săruri simple de Co(III). De la acesta derivă majoritatea combinațiilor complexe. Complecșii cobaltului sînt colorați diferit și în comportarea lor se aseamănă cu complecșii fierului (III) și cromului(III). Ei au importanță în chimia analitică. Astfel, hexanitrocobaltatul de sodiu, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, este folosit ca reactiv, întrucît cu ionii de potasiu dă hexanitrocobaltatul de potasiu, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, un precipitat cristalin de culoare galbenă, foarte puțin solubil în apă rece și insolubil în alcool și eter. El mai este folosit ca pigment galben (*galben de cobalt*) pentru vopsele și în ceramică, deoarece prin topire imprimă silicaților nuanțe frumoase albastre.

Cobaltul (III) manifestă, în general, o deosebită afinitate pentru donori cu azot ; majoritatea complecșilor lui conțin amoniac, ammine, grupe nitro (NO_2) etc.

Amminele cobaltului formează o clasă importantă de combinații ale cobaltului (III). Se cunosc peste 2 000 de ammine ale cobaltului. Ele se obțin în mod general cînd soluții amoniacale de săruri de cobalt(II), con-

ținând un exces de săruri de amoniu, sînt supuse oxidării, fie cu oxigenul din aer, fie cu un agent energetic de oxidare. Astfel, oxidînd o soluție amoniacală de clorură de Co(II) cu ajutorul aerului, se separă cristale galbene-portocalii de clorură hexamino-cobaltică, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$:



Pe lîngă sarea galbenă, din soluție se mai poate obține o combinație care conține cinci molecule de NH_3 și o moleculă de H_2O legată complex de cobalt, adică clorură acvopentammino-cobaltică, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$.

În aceeași soluție se mai poate obține o combinație de culoare purpurie, care conține legate complex, cinci molecule de NH_3 și un atom de clor, adică clorura cloropentammino-cobaltică, $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$.

Se cunosc de asemenea și o serie de tetrammine, triammine și diammine ; nu se cunosc însă monoammine.

În afară de cloruri există sulfati, azotați, carbonați etc. de hexamino-cobalt(III) ; prin urmare, cationul amminic $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ se comportă ca un metal puternic electropozitiv.

Dacă cele șase molecule de NH_3 din hexammina inițială sînt substituite prin șase radicali monovalenți electronegativi, se obțin anioni complecși ; se cunosc deci hexaoxalocobaltați, hexacianocobaltați, hexanitrocobaltați, etc. cu formula generală $\text{M}_3^+[\text{CoX}_6]$. Dintre aceștia, cei mai cunoscuți sînt hexanitrocobaltații (III), $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$.

Studiul complecșilor de cobalt a permis obținerea multor concluzii importante pentru stabilirea teoriei electronice a valenței coordinative.

NICHELUL, Ni

Răspîndire în natură. Nichelul se găsește în natură ca *nichelină* (arseniură de nichel, Ni_2As_2), *gersdorfit* (sulfoarseniură de nichel, NiAsS), cum și într-o serie de minerale complexe, ca de exemplu *garnieritul* (un silicat de nichel și magneziu cu compoziția variabilă) sau *pirotina* (care conține fier și cupru în afară de nichel).

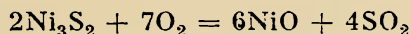
Zăcămintele bogate de minereuri de nichel se găsesc în Europa Centrală, în Noua Caledonie, dar mai ales în Canada și U.R.S.S.

Nichelul se mai găsește împreună cu fierul provenit din meteoriți.

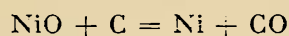
Preparare. După natura minereului sînt mai multe procedee pentru extragerea nichelului.

Mineralele cu sulf sau arsen se supun întîi unei concentrări prin prăjire parțială, pentru îndepărtarea sulfului (ca SO_2) și arsenului (ca As_2O_3) ; rămîne nichelul sub formă de Ni_3S_2 și sulfură de fier, FeS , dacă aceasta este prezentă. Prin adăugare de carbonat de calciu și nisip, fierul trece în silicat formînd zgura.

Sulfura de nichel, prin prăjire, se oxidează la oxid de nichel :

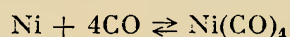


care se reduce apoi cu cărbune la nichel brut :



(În cazul cînd minereul este cuprifer nu se obține nichel brut, ci un aliaj de cupru-nichel.)

Nichelul brut se rafinează fie pe cale electrolitică, fie prin procedeul carbonil. La baza *procedeului carbonil* stă proprietatea nichelului de a forma cu monoxidul de carbon, tetracarbonilul de nichel, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, un derivat foarte volatil, care la cald se descompune cu multă ușurință pentru a pune nichelul pur în libertate :



De aceea, trecînd peste nichelul brut, la 50°C , oxid de carbon, se formează tetracarbonilul de nichel, care distilă. Acesta este condus într-o cameră încălzită la 200°C , unde se descompune în nichel și oxid de carbon (oxidul de carbon poate reîntra în ciclul de reacție).

Tetracarbonilul de nichel se mai poate obține tratînd aliajul brut de cupru-nichel cu oxid de carbon, sub presiune de 200 at și 250°C . Prin procedeul carbonil, care este cel mai răspîndit, se obține un nichel foarte pur (de 99,9 — 99,99 %).

Proprietăți. Nichelul este un metal cu aspect argintiu, foarte strălucitor, ductil și maleabil. Este feromagnetic, dar în mai mică măsură decît fierul. Conductibilitatea lui termică și electrică este de circa 15 % din aceea a argintului. Se poate prelucra bine.

Nichelul este foarte rezistent față de agenții atmosferici ; de aceea, obiectele de oțel, alamă etc. se niclează.

O sîrmă de nichel aprinsă în oxigen arde răspîndind scînteii. Nichelul se combină la cald cu halogenii ; de asemenea se combină și cu fosforul, arsenul, antimoniul. Nu se combină direct cu azotul. În stare fin divizată include hidrogen, pe care îl activează, mai ales la temperaturi ridicate.

Conform poziției lui în seria tensiunilor electrochimice, nichelul este atacat de acizi diluați ; în acid azotic concentrat este pasiv.

Nichelul se combină energic cu aluminiul la 1300°C , formînd o combinație, AlNi . Cu cobaltul, manganul și cromul este miscibil atît în stare lichidă, cît și în stare solidă.

Întrebuințări. Nichelul sub formă de pulbere (obținut prin reducerea oxidului de nichel (II) cu hidrogen) este un bun catalizator pentru hidrogenarea substanțelor organice, de exemplu a uleiurilor vegetale (la prepararea margarinei).

Din cauza rezistenței sale la coroziune, aspectului său lucios, posibilităților de polizare, nichelul se întrebuintează ca metal de acoperire pentru alte metale, cum este de exemplu fierul. Cele mai mari cantități de nichel se folosesc însă pentru aliaje.

Aliajele de nichel se caracterizează printr-o foarte mică conductibilitate ; de aceea, unele dintre ele sînt întrebuintate pentru rezistențe electrice. Dintre aceste aliaje se menționează : *constantanul* (40 % Ni, 60 % Cu), *nichelina* (19 — 33 % Ni, 55 — 68 % Cu, pînă la 18 % Zn), *manganina*

(2—4 % Ni, 82—84 % Cu, 12—15 % Mn), *nicromul* (80—90 % Ni, 10—20 % Cr). *Metalul monel* (un aliaj cu 65—70 % Ni, 25—30 % Cu, 0,1—1,6 % Si, 3—4 % Mn și Fe) întrece proprietățile unui oțel cu nichel, fiind foarte rezistent la presiuni mari, față de agenții atmosferici și apa mării; este întrebuințat pentru tuburi de condensatoare, turbine de abur, pompe, ventile, armături etc. *Argentumul* sau *alpaca* (cu 12—18 % Ni, 53—62 % Cu și 19—36 % Zn) este alb-argintiu și foarte rezistent; se utilizează pentru piese necesare unor construcții navale sau aeronautice, diferite obiecte casnice etc. *Invarul* este un oțel cu 35—37 % Ni, folosit pentru piesele unor instrumente de precizie, avînd un foarte mic coeficient de dilatare. *Platinitul* este un oțel cu 40—46 % Ni, care are același coeficient de dilatare ca și platina și sticla; din el se fabrică electrozi pentru susținerea filamentului în lămpile electrice.

COMBINAȚIILE NICHELULUI

Aproape toate combinațiile nichelului conțin nichel (II). Sărurile simple sînt de obicei hidratate. Atît ele cît și soluțiile în apă au culoarea verde deschisă, datorită ionilor Ni^{2+} hidratați, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Sărurile anhidre sînt altfel colorate decît cele anhidre și soluțiile lor. Aproape toate sărurile de nichel pot forma combinații complexe, care sînt mai puțin stabile decît acelea ale cobaltului.

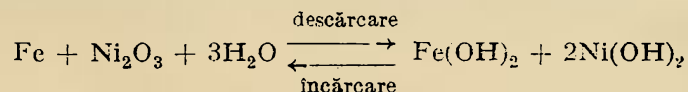
Dintre combinațiile nichelului, mai importante sînt oxidul, clorura, sulfatul, cum și unii complecși.

Oxidul de nichel (II) sau *oxidul nichelos*, NiO , se obține prin calcinarea hidroxidului, carbonatului sau azotatului de nichel. Este o pulbere verde, insolubilă în apă, solubilă în acizi. Are caracter bazic. Este folosit, drept catalizator și pentru emailuri în ceramică.

Hidroxidul de nichel (II) sau *hidroxidul nichelos*, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, rezultă la tratarea sărurilor de nichel cu hidroxizi alcalini, sub forma unui precipitat verde, ușor solubil în acizi și amoniac; prin calcinare trece în oxid.

Acumulatorul fero-nichel. Prin oxidarea electrolitică a hidroxidului de nichel (II) se obține un oxid de nichel (III) hidratat. Formarea acestuia este reacția de bază a acumulatorului fero-nichel (*Edison*).

Acumulatorul are unul din electrozi din fier activ și al doilea din oxid de nichel (III), electrolitul fiind hidroxid de potasiu. În timpul descărcării, oxidul de nichel (III) hidratat este redus la hidroxid de nichel (II), iar fierul este oxidat în hidroxid de fier (II):



La încărcare, reacția este inversă.

Acumulatorul fero-nichel este mai ușor decît cel de plumb și poate fi menținut mult timp neîncărcat, fără ca plăcile să se corodeze.

Clorura de nichel (II), sau *clorura nicheloasă*, NiCl_2 , rezultă în stare anhidră prin arderea nichelului în curent de clor. Este o substanță crista-

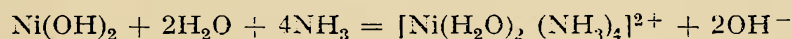
lină, de culoare galbenă, ușor solubilă în apă și alcool. Din soluție apoasă cristalizează ca hexahidrat, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, în cristale prismatice de culoare verde.

Sulfatul de nichel (II) sau *sulfatul nichelos*, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, se obține tratând cu acid sulfuric nichelul, oxidul sau carbonatul de nichel. Este o substanță cristalină, solubilă în apă, din care cristalizează în cristale rom-bice de culoare verde. Din soluțiile care conțin și sulfati alcalini sau de amoniu, nichelul cristalizează ca săruri duble, cu compoziția generală $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Sulfatul de nichel și amoniu, $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, este folosit în galvanizare.

Se cunosc și alte săruri de nichel cu oxoacizii. Majoritatea sînt solu-bile în apă, cu excepția carbonatului, $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, și fosfatului, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Tetracarbonilul de nichel, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, este un lichid incolor care fierbe la 43°C ; vaporii lui sînt foarte toxici. Este insolubil în apă, dar solubil în eter, benzen și cloroform. Încălzit la circa 200°C se descompune în componen-te. La aer se oxidează; amestecurile cu aer sînt explozive. Oxidanți tari, ca de exemplu acidul azotic concentrat, descompun tetracarbonilul de nichel formînd săruri de nichel și bioxid de carbon. O utilizare importantă a tetracarbonilului de nichel este la obținerea nichelului pur.

Complecși de nichel. Dacă se tratează o soluție care conține ioni Ni^{2+} cu amoniac se formează inițial un precipitat de hidroxid de nichel (II) care dispare imediat, iar soluția capătă o culoare albastră-violacee. În aceste combinații, amoniacul este legat complex de nichel formînd ionii $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ și $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



Pe formarea amminelor se bazează solubilizarea multor săruri insolubile ale nichelului.

În afară de amminele arătate se cunosc și combinații complexe ale nichelului care con-țin în locul amoniacului, baze organice, ca de exemplu anilină, piridină etc. În multe dintre combinațiile complexe, nichelul poate manifesta și valențe coordinative mai mici decît șase.

METALELE DIN GRUPA PLATINEI

Metalele din grupa platinei formează o „familie” atît din cauză că se găsesc în același loc în natură, mai ales în stare nativă, cît și datorită ase-mănării proprietăților lor fizice și chimice. În natură se mai pot găsi aso-ciate și cu alte metale, cum ar fi cuprul, argintul și aurul. Deoarece concen-trările relative ale elementelor individuale, cum și ale elementelor asociate diferă mult, există diferite căi foarte laborioase pentru extragerea și sepa-rarea lor.

Toate metalele platinice sînt metale albe-cenușii, dure, cu puncte de topire foarte înalte.

După densitatea lor, metalele platinice se împart în :

— *metale platinice ușoare* : ruteniu, rodiu, paladiu (cu densitatea circa 12);

— *metale platinice grele* : osmiu, iridiu, platină (cu densitatea circa 22).

Metalele platinice sînt foarte rezistente față de acizi ; deci au caracter de metale prețioase. Reactivitatea lor variază însă foarte mult după starea fizică în care se găsesc ; astfel, pe cînd sub formă compactă sînt, practic, inerte din punct de vedere chimic, în stare fin divizată pot fi atacate de unii reactivi. Se remarcă prin proprietățile lor catalitice.

În combinațiile lor, ruteniul și osmiul se aseamănă în unele privințe cu fierul ; rodiul și iridiul se aseamănă cu cobaltul. Paladiul prezintă proprietăți asemănătoare cu argintul, iar platina cu aurul.

Metalele platinice, mai ales platina, nu pot forma cationi simpli. Ele formează însă un număr foarte mare de combinații complexe.

RUTENIUL, Ru și OSMIUL, Os

Ruteniul și osmiul sînt metale dure și casante. Osmiul are cel mai înalt punct de topire și cea mai bună activitate catalitică dintre metalele platinice. Caracteristic este faptul că ruteniul și osmiul sînt singurele elemente care pot atinge numărul de oxidare 8, al grupei. Aceasta se manifestă în octofluoruri, dar mai ales în tetroxizi, RuO_4 și OsO_4 , substanțe foarte volatile. De asemenea au proprietatea de a manifesta multe numere de oxidare. Oxizii care derivă de la numerele inferioare de oxidare ale ruteniului și osmiului au caracter bazic ; cu cît crește numărul de oxidare al metalului, crește și caracterul acid al oxizilor lor. Produsele de oxidare directă a acestor elemente cu oxigenul sînt de obicei bioxizi, RuO_2 și OsO_2 . Oxizii gazoși RuO_3 și OsO_3 există în mediu de oxigen la 800 — 1 500°C. Ruteniul și osmiul formează rutenati $\text{M}_2^{\text{I}} [\text{RuO}_4]$ și osmati $\text{M}_2^{\text{I}} [\text{OsO}_4]$. De asemenea, formează un număr mare de săruri complexe. Astfel se cunosc fluoruri de la : Ru(III), Os(IV), Ru(V), Os(V), Ru(VI) și Os(VI), cloruri de la Ru(II), Os(II), Ru(IV), Os(IV), unele bromuri și ioduri, cum și diferiți alți complecși ai acestor elemente în stări inferioare (II, III, IV și V) sau superioare (VI și VII) de oxidare.

Aceste metale au întrebuințări limitate. Osmiul este utilizat pentru fabricarea filamentelor lămpilor electrice și ca vîrf de penițe ; uneori se folosește drept catalizator. Ruteniul este întrebuințat în componența unor aliaje pentru articole de podoabă și drept catalizator.

RODIUL, Rh, și IRIDIUL, Ir

Rodiul și iridiul sînt metale dure și casante, cu temperaturi de topire mai ridicate decît platina. Cînd sînt compacte și pure sînt stabile față de acizi, chiar față de apa regală.

În timp ce rodiul favorizează în special numărul de oxidare 3, iridiul favorizează numărul de oxidare 4, numărul maxim de oxidare fiind 6.

Rodiul încălzit în aer se transformă cu timpul în trioxid de rodiu Rh_2O_3 ; în mod similar, iridiul fin pulverizat se transformă în bioxid de iridiu, IrO_2 . Ambii oxizi se descompun la temperaturi mai ridicate.

Rodiul și iridiul formează tri-, tetra- și hexafluoruri. Se combină cu clorul la temperatură ridicată. De asemenea formează un număr mare de combinații complexe.

Aceste metale sînt folosite în aliaje cu platina pentru construcția de cupluri termoelectrice; din aliaje de platină-iridiu sau osmiu-iridiu se confecționează vîrfuri de penițe și ace medicale.

Rodiul, în stare coloidală, prezintă calități de catalizator pentru hidrogenări de asemenea, datorită proprietăților bactericide, ar putea fi utilizat în terapeutică.

PALADIUL, Pd, și PLATINA, Pt

Paladiul și platina sînt metale moi și ductile, cu puncte de topire mai mici decît ale celorlalte metale platinice. Sînt atacate de unii acizi. În combinațiile lor se manifestă cu numerele de oxidare +2 și +3.

Se cunosc relativ puține combinații simple ale acestor metale; în schimb, foarte multe combinații complexe.

Paladiul se găsește în stare nativă în minereurile de platină sau în unele nisipuri aurifere. De asemenea este uneori aliat cu argintul și aurul.

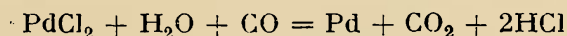
Paladiul este un metal cu aspect de argint, care înainte de topire se înmoaie, astfel încît poate fi prelucrat. Se caracterizează prin capacitatea de absorbție pentru multe gaze, în special pentru hidrogen. Astfel, la temperatura camerei, un volum de paladiu poate absorbi 350—800 volume de hidrogen. Prin ușoară încălzire în vid, hidrogenul este pus în libertate. Acest hidrogen dizolvat în metal este activ.

S-a constatat că dacă se trece un curent electric printr-o sîrmă de paladiu care a absorbit hidrogen, o parte din hidrogen este dus de curentul electric, de unde s-a dedus că în paladiu atomii de hidrogen sînt parțial scindați în protoni și electroni, adică se găsesc în stare „metalică”.

Hidrogenul inclus în paladiu fiind foarte activ, se poate combina la temperatura obișnuită cu clorul, bromul, iodul; poate reduce clorații la cloruri, $FeCl_3$ la $FeCl_2$ etc.

Paladiul are proprietăți catalitice, mai ales cînd este în stare coloidală; de aceea este foarte utilizat pentru hidrogenarea combinațiilor organice nesaturate.

Paladiul se combină la temperatură ridicată cu oxigenul, formînd oxidul de paladiu, PdO , o pulbere neagră insolubilă în acizi, care la temperatură ridicată se descompune în metal și oxigen. De asemenea se poate combina cu clorul formînd *clorura de paladiu (II)*, $PdCl_2 \cdot 2H_2O$, substanță folosită pentru identificarea oxidului de carbon din atmosferă, deoarece în soluție apoasă este descompusă de acest gaz, cu separare de paladiu:



Acidul azotic, și mai ales apa regală, atacă paladiul; acest metal nu este însă atacat de acidul clorhidric, chiar concentrat.

Paladiul formează numeroase combinații complexe care derivă de la Pd(II). Astfel, PdCl_2 , în soluție clorhidrică, formează ioni $[\text{PdCl}_4]^{2-}$; trecând amoniac peste săruri paladoase anhidre se obțin tetrammine, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ sau uneori, diammine, $[\text{PdX}_2(\text{NH}_3)_2]$.

Și de la paladiul (IV) derivă unii anioni complecși. Astfel, dacă se tratează o soluție de tetracloropaladat de potasiu cu clor sau apă regală se separă cristale roșii de hexacloropaladat de potasiu, $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$.

Paladiul, fiind rezistent față de agenții atmosferici, este uneori întrebuințat pentru mecanisme de ceasornice, piese de balanțe de precizie și de aparate științifice.

Platina se găsește în natură în stare nativă, de obicei împreună cu alte metale platinice, apoi cu fier, cupru, plumb, chiar aur și argint.

Cele mai bogate zăcămintе din lume sînt în U.R.S.S. (Urali). De asemenea se mai găsesc zăcămintе în Canada, Africa de Sud, Columbia, Brazilia, Borneo, California etc.

Platina se extrage din minereurile platinice, cum și din nămolurile anodice rămase de la prepararea nichelului, care conțin platină (în afară de aur și paladiu).

Platina este un metal alb-cenușiu, cu luciu metalic, moale ca și cuprul și foarte maleabil, ductil și tenace. Înainte de topire se înmoaie, astfel încît se poate prelucra la cald. În stare fin divizată poate absorbi hidrogen și oxigen în cantități mari. Spre deosebire de paladiu cedează însă mai greu hidrogenul inclus. Deosebit de activă, mai ales pentru hidrogenarea combinațiilor organice nesaturate, este platina în stare coloidală.

Platina este un metal prețios; ea nu se combină direct cu oxigenul și dintre acizi este atacată la temperatura obișnuită numai de apa regală concentrată, cu care formează acid hexacloroplatinic, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. La temperatură ridicată este atacată de peroxizi alcalini, de clor și de alți halogeni; cu fosforul, arsenul, bismutul, plumbul și argintul formează aliaje. În seria tensiunilor electrochimice, platina ocupă locul penultim din dreapta.

Combinațiile sale derivă de obicei de la Pt (II) și Pt (IV). Platina tinde să formeze combinații complexe. *Acidul hexacloroplatinic*, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, numit impropriu și *clorură de platină*, este una dintre cele mai importante combinații ale platinei. El se obține prin tratarea platinei cu apă regală ce conține un procent mare de acid clorhidric. Este o substanță cristalină, solubilă în apă, din care cristalizează cu șase molecule de apă. Dintre sărurile sale, hexacloroplatinații, $\text{M}_2^+[\text{PtCl}_6]$, importantă este sarea de amoniu, $[\text{NH}_4]_2[\text{PtCl}_6]$, prin a cărei calcinare se obține platina fin divizată (*buretele de platină*).

De la platină derivă un număr foarte mare de combinații complexe cu amoniac, dintre care mai cunoscute sînt: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ și $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$.

Platina se întrebuințează la confecționarea de instrumente științifice, filamente în tuburi de radio, electrozi și rezistențe electrice, creuzete de

laborator, aparate de evaporare, piese pentru balanțe sensibile etc., în diferite aliaje, cum sînt cele cu rodiu sau iridiu, mai dure și mai rezistente decît platina. De asemenea este întrebuințată pentru cupluri termoelectrice și bijuterii. Foarte mult este folosită drept catalizator.

Cu cît platina este mai fin divizată și deci are conductibilitatea termică mai mică, cu atît contactul cu substanțele supuse catalizei este mai intim. De aceea, foarte activi sînt *azbestul de platină, buretele de platină, negrul de platină*, în care metalul în stare fin divizată este depus pe un suport poros (azbest, piatră ponce, argilă etc.).

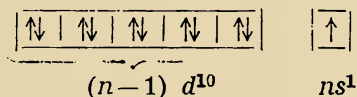
Un inconvenient al catalizatorilor de platină (sau de metale platinice) este marea lor sensibilitate față de substanțele care otrăvesc catalizatorii, cum sînt bioxidul de carbon, fosforul, arsenul, hidrogenul sulfurat sau combinațiile organice ale sulfurului. Aceste substanțe, chiar în cantități extrem de mici, pot anula activitatea catalizatorului, prin faptul că sînt adsorbite pe suprafața catalizatorului, izolîndu-l astfel de alte substanțe din zona activă. De aceea, în ultimul timp, întrebuințarea platinei drept catalizator începe a fi înlocuită cu alte substanțe cu aceeași acțiune, dar mai puțin sensibile față de substanțele care otrăvesc catalizatorii,

GRUPA I SECUNDARĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

Grupa I secundară a sistemului periodic cuprinde elementele : *cupru*, Cu, *argint*, Ag, și *aur*, Au.

Atomii acestor elemente, ca și atomii elementelor din grupa I principală, conțin câte un singur electron în stratul electronic exterior :



Spre deosebire însă de atomii metalelor alcaline, unde electronul de valență ns^1 , urmează unui strat de 8 electroni, adică unui strat cu configurație de gaz rar, s^2p^6 , la atomii elementelor din grupa I secundară, stratul electronic penultim conține 18 electroni, adică are configurația $s^2p^6d^{10}$.

Această configurație electronică, adică completarea nivelului $(n-1)d$ cu electroni, justifică studiul elementelor din grupa I secundară după cel al elementelor din grupa a VIII-a secundară.

Atomii elementelor cupru, argint, aur pot ceda, în afară de electronul de pe ultimul strat, și electronii de pe penultimul strat. Astfel, pe lângă numărul de oxidare + 1, ele mai manifestă în combinațiilor lor, cuprul numărul de oxidare + 2 și aurul numărul de oxidare + 3.

Stratul de electroni d completat este mai puțin eficace decât stratul electronic de gaz rar în privința ecranării electronului s de către sarcina nucleară, astfel încât primul potențial de ionizare al atomilor elementelor din grupa I secundară este mai mare decât în cazul metalelor alcaline.

Al doilea și al treilea potențial de ionizare sînt însă mult mai mici decât în cazul metalelor alcaline.

În nivelul $(n-1)d$ completat cu 10 electroni, electronii fiind mai slab legați decât în nivelele unei configurații de gaz rar, mai pot fi cedați 1 — 2 electroni pentru a forma legături chimice. Datorită acestui fapt, cuprul, argintul și aurul, deși nu sînt elemente de tranziție propriu-zise (deoarece au toți orbitalii d ocupați cu electroni), pot forma totuși ioni de

elemente de tranziție. De exemplu, cuprul formează în mod obișnuit, ca element din grupa I, ionul Cu^+ , care este alb și diamagnetic. Dar el mai poate forma și ionul Cu^{2+} , care are structura electronică exterioară $(n-1)d^9$; acesta este un ion al unui element de tranziție și prezintă proprietățile respective: este colorat și paramagnetic.

Tot așa, argintul și aurul pot forma, în afară de ionii Ag^+ , Au^+ , care sînt incolori, și ioni Ag^{2+} și Au^{3+} , care sînt colorați.

Tot ca urmare a intercalării stratului de electroni d în învelișul electronic exterior al atomilor, respectiv a atracției electronilor de valență de către nucleu, la atomii elementelor din grupa I secundară se manifestă o contracție a volumului atomic.

Spre deosebire de elementele din grupa I principală, cuprul, argintul și aurul au un volum atomic foarte mic. Din această cauză, ionii lor au tendința de a deforma învelișul de electroni al anionilor. De aceea, combinațiile lor cu ioni negativi au caracterul ionic mai slab decît combinațiile corespunzătoare ale metalelor alcaline. Multe din ele au proprietăți asemănătoare combinațiilor covalente.

Ca și elementele de tranziție, mai ales ca cele din grupa a VIII-a secundară, premergătoare lor ca număr de ordine, elementele cupru, argint și aur, în toate gradele de oxidare, pot forma combinații complexe, în care valența coordinativă a atomului central este 2 sau 4. Prin aceasta ele se deosebesc de metalele alcaline.

Cît privește proprietățile fizice, se constată că, pe cînd elementele din grupa I principală sînt metale ușoare, elementele din grupa I secundară sînt metale grele; metalele alcaline au puncte de topire scăzute, chiar sub 100°C , pe cînd cuprul, argintul și aurul se topesc abia pe la $1\,000^\circ\text{C}$.

În tabela 53 sînt arătate proprietățile fizice ale elementelor din grupa I secundară.

Tabela 53

 Caracteristicile elementelor din grupa I secundară
a sistemului periodic

Caracteristici	Cupru Cu	Argint Ag	Aur Au
Numărul atomic	29	47	79
Configurația electronică exterioară	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$5d^{10}6s^1$
Masa atomică	63,54	107,86	196,96
Densitatea (s), g/cm^3	8,96	10,5	19,3
Punctul de topire, $^\circ\text{C}$	1 083	960,8	1 063
Punctul de fierbere, $^\circ\text{C}$	2 595	2 210	2 970
Potențialul de ionizare, eV	7,72	7,57	9,22
Electronegativitatea (Pauling)	1,9	1,9	2,4
Raza de covalență Å	1,38	1,53	1,50
Raza ionică (pt. X^{2+}), Å	0,96	1,26	1,37

Rețeaua cristalină a acestor metale este cubică cu fețe centrate, pe cînd metalele alcaline au rețea cubică centrată intern.

În ce privește activitatea lor chimică, elementele grupei cuprului, ai căror electroni de valență sînt puternic legați de atomi, sînt așezate la sfîrșitul seriei tensiunilor electrochimice, deci sînt foarte puțin active (au caracter de metale prețioase), pe cînd metalele alcaline, ai căror electroni de valență sînt slab legați în atomi, se găsesc la începutul seriei, fiind deci cele mai active. Astfel, cuprul se oxidează la temperatură ridicată, iar aurul nu se oxidează; oxizii metalelor sînt foarte puțin solubili în apă și au caracter amfoter, spre deosebire de metalele alcaline, care au mare afinitate pentru oxigen, iar oxizii lor au caracter puternic bazic.

Ca și metalele din grupa a VIII-a secundară, cuprul, argintul și aurul se combină ușor cu sulfurul.

Combinațiile de cupru(I), argint(II) și aur(I) se deosebesc mult de cele ale metalelor alcaline. Astfel, sărurile cuprului (I) și aurului (I) sînt fie foarte greu solubile, fie combinații complexe. Din cauza solubilității reduse a combinațiilor simple, cuprul și aurul în soluție există în mică măsură sub formă de ioni (spre deosebire de metalele alcaline care, din cauza solubilității mari și a disociației puternice a combinațiilor lor, în soluție există aproape întotdeauna numai ca ioni elementari). Argintul se comportă similar cuprului și aurului; totuși poate forma unele săruri simple solubile, ca de exemplu azotatul de argint, sau sulfatul de argint, care sînt izomorfe cu sărurile corespunzătoare ale sodiului.

CUPRUL, Cu

Răspîndire în natură. Cuprul se găsește în natură mai rar în stare liberă, cristalizat în cuburi sau octaedre. De obicei se găsește sub formă de combinații, de exemplu ca sulfuri: *calcosina* (sulfură cuproasă, Cu_2S), și *calcopirita* (sulfura dublă de cupru și fier, CuFeS_2); carbonați bazici: *malachitul*, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, și *azuritul*, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$; oxid: *cupritul* (oxidul cupros, Cu_2O) etc. În minereurile de cupru sînt amestecate de obicei minerale care conțin arsen, antimoniu, plumb, zinc, nichel, argint, aur.

Zăcămintele importante de minerale de cupru se găsesc în S.U.A., Chile, U.R.S.S., Canada, Rhodesia de Nord, Katanga (Congo), R.F.G. etc.

La noi în țară, sursa cea mai importantă de cupru o constituie zăcămintele de sulfuri polimetalice și pirite din regiunea Baia Mare, care, pe lângă plumb și zinc, conțin și cupru; de asemenea, piritele de la Altin-Tepe, Baia Sprie, Sasca, Ocna de Fier sînt cuprifere.

Preparare. Obținerea cuprului se poate face fie prin procedee piro-metalurgice, fie prin procedee hidrometalurgice, după natura minereului, conținutul în cupru și condițiile economice. Minereurile bogate se prelucrază direct; cele sărace se supun în prealabil unor operații de îmbogățire în cupru.

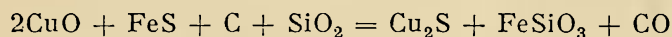
De obicei, cuprul se extrage din minereuri sulfuroase, acestea fiind mai răspîndite și mai bogate în cupru. Prelucrarea lor se face pe cale piro-metalurgică.

Procedeul pirometalurgic. În principiu, procedeul constă în următoarele operații :

Prăjirea minereului pentru eliminarea unei mari părți din sulf și oxidarea impurităților ; arsenul și antimoniul trecând în oxizi, se volatilizează. De asemenea, o parte din fier este oxidată în oxizi. (Cînd gazele de prăjire au un conținut mare de SO_2 , ele pot fi folosite la fabricarea acidului sulfuric.)

Cînd conținutul în sulf al produsului de prăjire a scăzut suficient, încît la un atom de cupru să corespundă aproximativ un atom de sulf, urmează topirea.

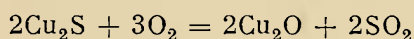
Topirea are drept scop separarea mai departe a cuprului de oxizii de fier și de roca sterilă. Pentru aceasta, produsul de prăjire se topește cu un adaos de cocs și, eventual, de fondant. Întrucît cuprul are mai mare afinitate față de sulf decît față de oxigen, el trece în sulfură cuproasă, în timp ce oxidul de fier format concomitent trece în silicat :



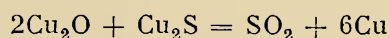
Ca rezultat al topirii se formează *mata cuproasă și zgura*. Mata cuproasă este formată dintr-o combinație, $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$, rezultată din sulfura cuproasă Cu_2S , împreună cu restul de sulfură de fier, FeS . Zgura este formată din silicații rezultați în timpul topirii ; fiind mai ușoară decît mata, ea formează un strat deasupra acesteia.

Prelucrarea matei la cupru brut se face de obicei prin procedeul de prăjire și reacție, uneori prin procedeul de prăjire și reducere.

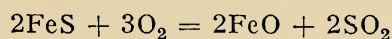
În *procedeul de prăjire și reacție*, mata se prăjește în cuptoare cu cuvă, în prezența aerului, pentru trecerea sulfurilor în oxizi. Această prăjire nu se face complet ; intrarea aerului se oprește cînd oxidul de cupru format în prima etapă de prăjire :



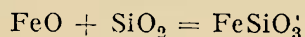
poate reacționa cu restul de sulfuri din mată, punînd cuprul în libertate :



Monoxidul de fier rezultat și el prin prăjire :



este mai greu de redus ; el reacționează cu nisipul care se adaugă, trecînd în silicat (zgură) :



Prin procedeul de prăjire și reacție rezultă un cupru brut cu 95—98 % Cu, cunoscut cu numele de *cupru negru*.

În ultimul timp, pentru prelucrarea matei se folosește *procedeul cu convertizoare*, un sistem de cuptoare rotative în care se topește mata, ca și în procedeul Bessemer de la prepararea oțelului ; prin introducerea aerului presiune prin mată, sulfura fercasă este oxidată la oxid de fier, care apoi

se transformă în zgură. Urmează oxidarea unei părți a sulfurii de cupru în oxid, care reacționează imediat cu sulfura de cupru rămasă neoxidată (ca în reacțiile de mai sus); se obține cupru care, topit, se toarnă în forme.

Procedeul hidrometalurgic. Minereurile sărace în cupru, reziduurile cu conținut de cupru sau deșeurile de cupru metalic se prelucreează după un procedeu pe cale umedă. Acesta constă într-o prăjire în vederea transformării sulfurii de cupru în oxid sau sulfat, care se tratează apoi cu acid sulfuric diluat. Din aceste leșii, cuprul se separă fie prin cristalizare, ca sulfat de cupru, fie prin precipitare cu fier metalic (procedeul cementării), fie pe cale electrolitică.

Procedeul topirii autotermice. Acesta este un procedeu modern care a început să se introducă în metalurgia cuprului, folosind sulfuri de cupru drept materie primă.

Minereul îmbogățit prin flotație, uscat și sub formă de pulbere foarte fină, care se amestecă cu fondant, se introduce într-un furnal, unde este menținut în suspensie cu ajutorul unui curent de aer cald introdus sub presiune („strat fluidizat“). O parte din sulful din sulfură este oxidat la SO_2 ; sulfura de fier, care totdeauna este prezentă în minereu, trece în FeO , pe când sulfura cuproasă nu se oxidează.

Din cauza căldurii rezultate în reacție, particulele de minereu se topesc și se adună la partea inferioară a furnalului, și anume: cuprul sub formă de mată, iar fierul, care cu fondantul trece în silicați, sub formă de zgură.

Mata și zgura, încă fluide, sînt evacuate fiecare în parte din furnal: mata trece în convertizor, unde este prelucrată la cupru brut, iar zgura într-un cuptor electric în care se mai introduce var și cocs. Carbیدul format reacționează cu silicații din zgură; rezultă oțel și un silicat bazic de calciu.

Gazele de prăjire, eliminate fierbinți din furnal, sînt întrebuințate pentru preîncălzirea aerului de combustie, iar după desprăfuire, la fabricarea acidului sulfuric.

Rafinarea cuprului. Cuprul brut obținut prin diferite procedee este impur; pentru a putea fi întrebuințat în tehnică, el trebuie să aibă un anumit grad de puritate, ceea ce se obține prin rafinare.

Rafinarea termică se aplică în cazul în care cuprul brut are un procent redus de impurități. Ea constă în topirea metalului și oxidarea impurităților într-un curent de aer. Oxidul de cupru, Cu_2O , format parțial, este apoi redus din nou la cupru, introducînd în topitură mangal sau lemn; se obține un cupru cu o puritate de 99,5%.

Rafinarea electrolitică se aplică cuprului brut care conține drept impurități mai ales metale prețioase. Anodul celulei electrolitice este format din plăci de cupru negru, electrolitul fiind o soluție de sulfat de cupru. Tensiunea de curent trebuie astfel potrivită încît din anod să nu treacă în soluție decît ionii de cupru și nu ionii altor metale. În timpul electrolizei, numai cuprul se depune pe catod, inițial o placă de cupru pur. Cuprul astfel depus are o mare puritate (chiar 99,95% Cu); el se

numește *cupru electrolitic*. Impuritățile — metalele prețioase din cuprul negru: argintul, aurul și platina — nu trec în soluție o dată cu cuprul, ci se depun la fund formînd nămolul anodic, de unde se recuperează (fig. 210). Obținerea acestor metale din nămolul anodic prezintă importanță economică.

În țara noastră, materia primă pentru obținerea cuprului o constituie un amestec de concentrate cuprifere și pirite aurifere (conținutul în cupru de 12 — 13 % și în sulf de 36—38 %). Acest amestec este prelucrat la Combinatul chimic-metalurgic de la Baia Mare, după o tehnologie de topire în suspensie, aerul tehnologic fiind preîncălzit la 500°C. În condițiile de lucru stabilite pentru realizarea concomitentă a fazelor de prăjire și topire se obțin mate cu 55—60 % Cu și gaze cu 14—15 % SO₂ (gradul de valorificare a sulfului atinge 78—80 %). Matele cuproase sînt prelucrate în instalația cu convertizoare, cuprul de convertizor fiind apoi rafinat termic (gazele de convertizare sînt valorificate la fabricarea acidului sulfuric).

Nămolurile anodice sînt prelucrate separat.

Proprietăți fizice. Cuprul este un metal de culoare roșie caracteristică; în foițe foarte subțiri apare albastru-verzui. Cristalizează în sistemul cubic. Cuprul este un metal foarte maleabil și ductil, deci se poate prelucra ușor; din cupru se pot trage fire cu diametrul de 0,03 mm, greutatea a 1 000 m din acest fir fiind 7 g. De asemenea este și foarte tenace; un fir de cupru cu diametrul de 2 mm poate susține o greutate de 140 kg.

Cuprul este caracterizat și prin o deosebită conductibilitate electrică și termică; din acest punct de vedere este întrecut numai de argint.

Proprietăți chimice. La temperatura obișnuită, cuprul nu este atacat de aerul uscat și lipsit de bioxid de carbon. La temperaturi peste 500° C începe să se oxideze, acoperindu-se cu un strat de culoare roșie închisă în oxid cupros, Cu₂O. În prezența oxigenului în exces se formează oxid cupric, CuO, de culoare neagră.

În atmosferă umedă și în prezența bioxidului de carbon, cuprul se acoperă cu un strat de carbonat bazic, CuCO₃·Cu(OH)₂; în atmosfera orașelor industriale, din cauza existenței hidrogenului sulfurat din aer (provenit din combustia cărbunilor), se acoperă cu un strat de sulfat bazic, CuSO₄·Cu(OH)₂. Aceste straturi de culoare verde-cenușie cu care se acoperă cuprul formează „patina”, care dă aspectul de vechi acoperișurilor și statuilor făcute din aliaje de cupru. Ea apără metalul de atacurile ulterioare.

La temperatură obișnuită cuprul este atacat de clorul umed; de asemenea are mare afinitate pentru sulf și seleniu. Nu se combină cu azotul nici la temperatură mai ridicată, se combină însă cu oxizi de azot și formează oxizi de cupru. Cu carbonul nu se combină direct, dar poate forma cu acetilena produse de substituție, *acetiluri*, Cu₂C₂, sau CuC₂, în care este legat de carbon.

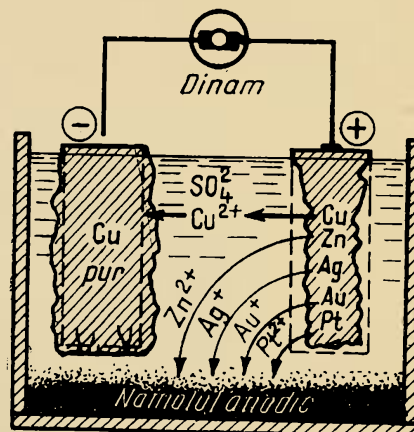
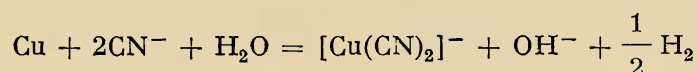


Fig. 210. Schema rafinării electrolitice a cuprului.

Fiind așezat după hidrogen în seria tensiunilor electrochimice, cuprul nu este atacat de acidul sulfuric diluat, acidul clorhidric diluat etc. decât în prezență de oxigen. El reacționează cu acizii oxidanți : este atacat de acidul azotic diluat cu dezvoltare de NO, sau de acidul sulfuric concentrat la cald, cu degajare de SO₂.

Cu acidul clorhidric în stare gazoasă reacționează la cald și formează clorură cuproasă, CuCl. De asemenea reacționează cu soluții concentrate de cianuri alcaline cu formare de cianură complexă de cupru :



Cuprul poate fi înlocuit din soluțiile sale de către metalele mai active. Proprietatea de a fi înlocuit de fier este aplicată chiar la obținerea cuprului prin procedeul cementării.

Cu foarte multe metale cuprul formează aliaje.

În stare metalică, cuprul nu este ortăvitor ; combinațiile lui sînt însă toxice cînd sînt luate în doze mai mari (2—3 g). Pentru a nu se forma combinații toxice cu acizii din alimente, vasele de cupru pentru alimente sînt cositorite în interior.

Întrebuințări. Din cauza mării sale conductibilități electrice și termice, cuprul este întrebuințat pentru fabricarea de cabluri electrice, tuburi sau părți din cazane de abur etc. (Deoarece prezența în cupru a altor metale îi scade mult conductibilitatea, în electrotehnică este folosit cuprul electrolitic.)

Pentru marea sa maleabilitate, el este folosit la construirea de vase și căldări, aparate pentru cercetări științifice, recipiente industriale, vase de bucătărie (cositorite), monede (sub formă de diferite aliaje de cupru), ceasornice, muniții etc. Cîte-odată, acoperișul clădirilor mari se face din table de cupru.

În chimia preparativă este întrebuințat drept catalizator, mai ales pentru oxidări.

În cantitățile cele mai mari, cuprul este întrebuințat pentru prepararea aliajelor sale.

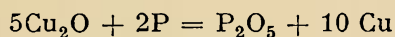
Aliajele de cupru cele mai importante sînt bronzurile și alamele.

Bronzurile sînt aliajele cuprului cu staniu ; uneori mai pot conține și alte metale, de exemplu zinc, plumb, etc. Avînd proprietăți deosebite, ca duritate și rezistență și putîndu-se turna foarte bine, bronzurile sînt întrebuințate pentru construirea multor aparate și utilaje : lagăre, piese de mașini, armături speciale, obiecte și monumente de artă etc.

Dintre bronzurile speciale, mai importante sînt bronzurile cu mangan, care au rezistență și duritate mai mare ; bronzurile cu aluminiu conținînd 5 — 10 % Al, 0 — 4 % Fe, 0 — 2 % Mn, restul fiind cupru, sînt folosite mai ales pentru bare, benzi și în industria electrotehnică.

Bronzul fosforos conține cel mult 0,1 % P. Numele de bronz fosforos provine de la faptul că pentru dezoxidare se adaugă bronzului lichid

un cupru fosforos cu circa 15 % fosfor. Oxidul de fosfor format în urma reducerii oxidului cupros :



trece în zgură.

Dacă se folosește ca dezoxidant siliciul, bronzul respectiv se numește *bronz silicios*.

Alamele sînt aliaje de cupru și zinc; ca alte adaosuri pot conține fier, mangan, aluminiu, nichel etc. Cu creșterea procentului de zinc în compoziția lor, culoarea alăturilor devine din ce în ce mai deschisă și rezistența la coroziune scade. Astfel, alama cu 80 — 90 % Cu și 10 — 20 % Zn, cunoscută sub numele *tombac*, are culoarea roșie; ea se folosește la fabricarea tablelor, benzilor și sîrmelor. Alamele speciale conțin de obicei 53 — 58 % Cu, 32 — 37 % Sn, iar restul Mn, Fe, Pb, Al etc. Ele se prelucrează la strung, dar nu pot fi turnate; se folosesc la confecționarea de ventile, bușe, fusuri, inele, colivii pentru rulmenți, piulițe, tije filetate etc.

Aliajele de cupru cu nichel sînt dure și inoxidabile și au o mare rezistență electrică (din cauza nichelului). Astfel, *constantanul*, *nichelina* și *manganina* sînt folosite ca rezistențe electrice (v. „Aliajele nichelului”).

Aliajele de Cu-Ni-Zn rezistă bine la atacul acizilor, mai ales organici. Astfel, *argentanul* este folosit la confecționarea tacîmurilor; *maillechortul* este întrebuintat pentru armament.

Aliajul de cupru cu beriliu este inoxidabil; prin diferite procedee termice și mecanice poate căpăta elasticitate, duritate și rezistență asemănătoare celor mai bune oțeluri speciale. Cum aliajul cu beriliu nu dă scînteii prin ciocniri puternice, el se poate utiliza pentru confecționarea uneltelor cu care se lucrează în ateliere cu atmosfera încărcată cu gaze și vapori inflamabili sau în mine.

COMBINAȚIILE CUPRULUI

Cuprul formează două serii de combinații: CuX , în care cuprul este, monovalent, și CuX_2 , în care cuprul este bivalent. Se cunosc și unele combinații în care cuprul este trivalent, ca de exemplu KCuO_2 ; ele au însă mai mult caracter teoretic. Combinațiile cuprului (I) sînt insolubile în apă; ele formează ușor combinații complexe, care sînt solubile. În general, combinațiile cuprului (I) tind să treacă în combinații ale cuprului (II), mai stabile. Combinațiile cuprului (II) derivate de la acizi tari sînt solubile în apă. Ionii Cu^{2+} hidratați au culoarea albastră deschisă și tind să treacă în ioni complecși.

COMBINAȚIILE CUPRULUI CU OXIGENUL

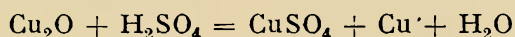
Cuprul formează cu oxigenul doi oxizi: oxidul de cupru(I), Cu_2O , și oxidul de cupru(II), CuO .

Oxidul de cupru (I) sau *oxidul cupros*, Cu_2O , se găsește în natură cu mineralul *cuprit*. În laborator el poate fi preparat prin oxidarea cu-

prului la temperatură moderată, dar mai ales prin reducerea unei sări de Cu(II) sau a soluției Fehling¹⁾ [care conține Cu(II)] cu glucoză, hidrazină sau hidroxilamină.

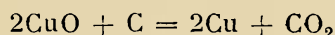
Oxidul cupros este o substanță cristalină de culoare roșie-brună, insolubilă în apă, dar ușor solubilă în amoniac și în soluții concentrate de acizi halogenați, din cauza formării unor combinații complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, respectiv $\text{H}[\text{CuX}_2]$. El este un oxid bazic.

Oxoacizii reacționează cu oxidul cupros formând sarea cuprică respectivă și cupru metalic :



Oxidul cupros se întrebuințează în industria sticlei și a emailurilor, cărora le imprimă culoarea roșie, cum și ca pigment pentru vopsele.

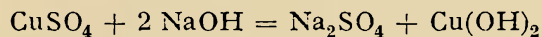
Oxidul de cupru (II) sau *oxidul cupric*, CuO , se găsește în natură ca produs de dezagregare a minereurilor de cupru, sub formă de mineralul *melaconit*. El se poate prepara prin încălzirea puternică a strunjiturii sau a pulberii de cupru în aer, sau prin calcinarea azotatului sau carbonatului de cupru. Este o pulbere neagră. Peste $1\,000^\circ\text{C}$ se descompune cu formare de Cu_2O și oxigen. Poate fi ușor redus la cupru de către hidrogen, oxid de carbon sau de cărbune :



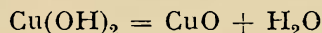
Cu acizi, oxidul cupric formează săruri cuprice ; el este deci un oxid bazic. Are însă și caracter slab acid prin faptul că se dizolvă în soluții concentrate de hidroxizi alcalini, dând anioni colorați în albastru intens.

Oxidul cupric este întrebuințat la fabricarea sticlei și a emailurilor, cărora le imprimă o culoare verzuie-albastră ; în chimia organică este folosit ca oxidant și catalizator. Apoi mai este folosit în pilele electrice ca depolarizant, în agricultură ca antidăunător etc.

Hidroxidul de cupru (II) sau *hidroxidul cupric*, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, se obține prin tratarea soluțiilor sărurilor de cupru (II) cu hidroxizi alcalini :



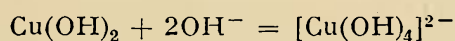
sub forma unui gel de culoare albastră, care la încălzire întâi pierde din apă și apoi trece în oxid cupric, de culoare neagră :



Obținut în formă cristalină și uscat la 100°C are compoziția corespunzătoare formulei $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

¹⁾ Soluția Fehling se obține amestecind în părți egale o soluție preparată prin dizolvarea a circa 7 g sulfat de cupru în 100 ml apă la care se adaugă o picătură de acid sulfuric, cu o soluție preparată prin dizolvarea a 35 g tartrat de sodiu și potasiu și 10 g hidroxid de sodiu în 100 ml apă.

Hidroxidul cupric proaspăt precipitat se solubilizează în exces de hidroxizi alcalini concentrați, din cauza formării unor ioni complecși, *hidroxocuprați* (sau *cuprați*) de culoare albastră :



De asemenea se solubilizează în amoniac formînd o soluție albastră a unei combinații complexe, hidroxidul tetramminocupric, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ cunoscut sub numele de *reactivul* (sau licoarea) *Schweitzer*. Acesta este folosit în industria textilă, deoarece are proprietatea de a dizolva celuloza.

Hidroxidul de cupru (II) este uneori întrebuintat ca mordant în vopsitoria textilă, ca pigment albastru în lacuri și vopsele etc.

SĂRURILE CUPRULUI

SĂRURILE CUPRULUI (I)

Ionul de Cu^+ avînd structura $3d^{10}$, compușii lui sînt diamagnetici și incolori (dacă anionul nu este colorat).

Sărurile cuprului(I) sînt mai puțin stabile; existența lor în soluție este limitată de echilibrul :



deplasat de obicei mult în favoarea sărurilor cuprului(II).

Acest echilibru poate fi deplasat însă în oricare din direcții după condițiile de reacție. Astfel, dacă se adaugă anioni de CN^- sau J^- care reacționează formînd compuși de Cu(I) insolubili, echilibrul este deplasat spre stînga, pe cînd la adăugare de agenți de complexare, care au mai mare afinitate pentru Cu(II) decît pentru Cu(I), echilibrul este deplasat spre dreapta.

Dintre sărurile cuproase, mai importantă este clorura cuproasă.

Clorura de cupru (I) sau *clorura cuproasă*, CuCl , se poate prepara tratînd strunjitură de cupru cu acid clorhidric concentrat și un adaos de clorat de potasiu, sau prin reducerea clorurii cuprice cu bioxid de sulf.

Clorura cuproasă este foarte puțin solubilă în apă, dar solubilă în acid clorhidric concentrat, în soluții concentrate de cloruri alcaline, cînd rezultă CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} , CuCl_4^{3-} , cum și în hidroxidul de amoniu. Soluțiile clorhidrice de clorură cuproasă absorb oxidul de carbon, pe care îl cedează la încălzire; de aceea sînt folosite la analiza de gaze, pentru determinarea oxidului de carbon.

Cianura de cupru (I) sau *cianura cuproasă*, CuCN , rezultă prin descompunerea cianurii cuprice, $\text{Cu}(\text{CN})_2$. Este o substanță albă, insolubilă în apă, dar solubilă în cianuri alcaline cu formare de cianuri duble. Soluțiile unor asemenea cianuri de metal alcalin-cupru(I) se folosesc în galvanostegie drept băi de cuprare.

Complecșii de cupru (I). Sărurile cuprului(I) formează cu amoniac combinații de adiție, *amoniacați*, respectiv *ammîne*, de tipul $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{X}$.

Spre deosebire de sărurile simple corespunzătoare, ele sînt stabile; de exemplu, pe cînd sulfatul cupros nu a fost obținut în stare liberă, amoniacatul lui, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$ există ca o substanță cristalină stabilă. Se cunosc și monoammine, triammine, tetraammine.

Există și complecși de Cu(I) care în loc de amoniac conțin alte combinații ale azotului, ca de exemplu piridină, chinolină etc.

Cu ușurință se formează complecși ai cuprului(I) cu acetilena. Unii din ei au acțiuni catalitice. (De exemplu pot cataliza conversia acetilenei la clorură de vinil sau la vinil-acetilenă.)

SĂRURILE CUPRULUI (II)

Sărurile cuprului(II), datorită structurii electronice a ionului Cu^{2+} , (d^9), cu un singur electron d necuplat, care este un ion al unui element de tranziție, sînt colorate și paramagnetice. Cu excepția CuF_2 și CuSO_4 , care sînt albe, sărurile cuprice sînt de culoare neagră sau galbenă-brună, cînd sînt anhidre, și de culoare albastră sau verde, cînd sînt hidratate sau complexate.

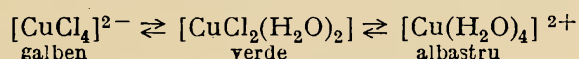
Majoritatea sărurilor cuprice se dizolvă cu ușurință în apă formînd ionul Cu^{2+} , care poate fi notat $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Adăugarea de liganzi în asemenea soluții duce la formarea de complecși prin înlocuirea succesivă a moleculelor de apă. De exemplu, cu NH_3 rezultă $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} \dots [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

Dintre sărurile cuprice se menționează: clorura, sulfatul, carbonații, cum și acetatul de cupru. Toate sărurile de cupru(II) sînt toxice, mai ales pentru ciuperci (fungi).

Clorura de cupru (II) sau *clorura cuprică*, CuCl_2 , se prepară prin tratarea oxidului sau carbonatului de cupru(II) cu acid clorhidric. Este o pulbere cristalină de culoare galbenă-brună, foarte solubilă în apă și în unii dizolvanți organici; din soluție apoasă cristalizează cu două molecule de apă, în cristale rombice de culoare albastră. În soluție concentrată poate absorbi cantități apreciabile de oxid de azot, pe care îl cedează la diluarea soluției.

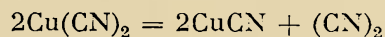
Cu amoniacul formează combinații complexe. Dacă într-o soluție apoasă de CuCl_2 se adaugă acid clorhidric (sau o soluție de clorură alcalină), culoarea soluției din albastră devine galbenă-verzuie. Schimbarea de culoare este atribuită faptului că CuCl_2 formează cu ionii Cl^- , proveniți din disociația acidului clorhidric (sau a clorurii alcaline), combinații complexe, $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ și $[\text{CuCl}_4]^{2-}$.

Acești *clorocuprați* în stare anhidră sînt galbeni-bruni; în soluții diluate sînt albaștri-verzui, datorită faptului că ionii de clor din anionul complex sînt înlocuiți, parțial și chiar total, cu molecule de apă:



Clorura cuprică se întrebuințează în chimia organică la prepararea unor coloranți (culori de anilină, violet de metil etc.), drept catalizator și în pirotehnie pentru colorarea flăcărilor în verde etc.

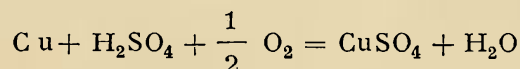
Cianura de cupru (II) sau *cianura cuprică*, $\text{Cu}(\text{CN})_2$, rezultă la tratarea soluțiilor unor săruri de cupru(II) cu ioni CN^- . Este o substanță galbenă-brună care se descompune cu ușurință în cianură de cupru(I) și dician $(\text{CN})_2$:



Cu exces de cianură alcalină formează săruri complexe, de exemplu $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, solubile în apă.

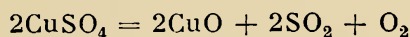
Sulfatul de cupru (II) sau *sulfatul de cupru*, CuSO_4 , sub formă hidratată, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, este sarea de cupru cel mai mult folosită în tehnică.

În industrie se prepară din deșeuri de cupru prin tratare cu acid sulfuric în prezența unui curent de aer:



Deoarece cuprul este un metal mult folosit, chiar sub formă de deșeuri, ca să fie transformat în compuși, mai economică este fabricarea sulfatului de cupru din minereuri mai sărace în cupru sau din cenușa de pirită rămasă de la fabricarea acidului sulfuric, dacă acestea sînt cuprifere.

În stare anhidră, sulfatul de cupru este cristalizat în cristale albe, rombice, care prin hidratare devin albastre. Prin încălzire se descompune:



Sulfatul de cupru hidratat este cristalizat în sistemul triclinic. Prin încălzire pierde treptat apa (trece apoi în trihidrat și apoi în monohidrat), iar peste 200°C devine complet anhidru.

Un curent de amoniac în contact cu sulfatul de cupru anhidru formează *pentamina* $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$, o pulbere albastră-violetă, care ținută în aer umed schimbă treptat moleculele de amoniac cu molecule de apă.

Sulfatul de cupru are foarte multe întrebuințări. În viticultură este folosit, în combinație cu laptele de var (zeama bordeleză), pentru combaterea perenosporei; în agricultură este întrebuințat pentru apărarea grîului contra mării etc. În cantități mari este folosit în electrotehnică în băi galvanice de cuprare și la pile electrice. În industria chimică, sulfatul de cupru este materia primă pentru prepararea altor săruri de cupru, cum și a unor coloranți organici. În industria alimentară, se folosește în unele țări la colorarea legumelor conservate.

Carbonații bazici de cupru se găsesc în natură fie sub formă de *mala-chit*, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, cristale verzi, monoclinice, insolubile în apă, fie sub formă de *azurit*, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, tot cristale monoclinice, dar de culoare albastră.

Azuritul este folosit drept pigment albastru în pictură; prezintă însă dezavantajul că în aer umed se transformă cu timpul în malachit verde. Uneori, mai este folosit ca material de adaos în pirotehnie.

Acetatul de cupru, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, se obține prin tratarea oxidului de cupru cu acid acetic. Este o pulbere cristalină de culoare verde-albastră, care la 100°C pierde apa de cristalizare devenind albă. Este insolubil în apă. Se întrebuintează în pictură ca pigment verde, în ceramică pentru glazuri, la fabricarea cernelurilor, ca insecticid etc.

Cuprul în contact cu acidul acetic, în prezența aerului, formează un amestec de acetati bazici de cupru, de culoare variabilă, între verde și albastru, care se folosește la prepararea unor pigmenți și ca insecticid.

Sarea dublă de acetat de cupru și arsenit de cupru, *aceto-arsenitul de cupru*, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$, o pulbere amorfă, verde este un puternic insecticid, cunoscut și sub numele de „verde de Paris”.

Complecșii de cupru (II). Sărurile cuprice au în general tendință să reacționeze în soluție cu amoniac formînd combinații complexe, *amoniacați*, respectiv *ammine*, de culoare albastră, caracteristică, ca de exemplu $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ sau $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

Formarea ionului complex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ este una dintre reacțiile de recunoaștere a sărurilor de cupru.

În afară de combinațiile complexe de tipul $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$, se cunosc și combinații complexe de tipul $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{X}_2$.

În anionul complex, amoniacul poate fi înlocuit cu amine organice, de exemplu cu anilină sau piridină.

ARGINTUL, Ag

Argintul, ca și aurul și cuprul, este unul dintre metalele cunoscute din cele mai vechi timpuri.

Răspîndire în natură. Argintul se găsește răspîndit în natură, atît sub formă nativă, cristalizat în cuburi sau octaedre, cît și în combinații. Ca minerale de argint sînt cunoscute sulfurile: *argentitul*, Ag_2S , și *pirargiritul*, $\text{Ag}_3[\text{SbS}_3]$. Argintul și mineralele sale se găsesc adeseori amestecate cu alte minerale, în special cu cele de cupru și plumb. Astfel, galena (sulfura de plumb) poate conține pînă la 1% argentin.

Se deosebesc, de aceea, două categorii de minereuri de argint: minereuri bogate, care sînt minereurile propriu-zise de argint, și minereuri sărace, în care argintul este un subprodus de extracție a altor metale.

Zăcămintele mai importante de argint se găsesc în Mexic, S.U.A., Canada, U.R.S.S. La noi în țară se găsesc minerale ce conțin argint în regiunea Baia Mare, Capnic, Brad etc.

Preparare. Argintul se extrage în general din minereuri sărace în argint — galene argentifere — prin diferite procedee.

Procedeul cupelării este un procedeu pe cale uscată, care se aplică plumbului argentifer obținut din galene. Acesta este topit în vetre poroase.

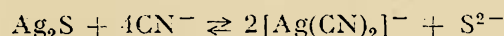
(cupele), în curent de aer. Se formează oxid de plumb, PbO , care, fiind ușor, se ridică la suprafață, de unde este îndepărtat mecanic, și rămîne stratul de argint.

Dacă plumbul argentifer are un conținut mic de argint (mai puțin de 0,1 % Ag), atunci el trebuie în prealabil îmbogățit în argint. Aceasta se poate realiza prin procedeul Pattinson sau prin procedeul Parkes.

După p r o c e d e u l P a t t i n s o n, plumbul argentifer este supus topirii, iar topitura este lăsată să se răcească lent. Are loc o cristalizare fracționată. Mai întâi se solidifică plumbul pur (la 326°C) ; pe măsură ce acesta se separă, topitura se îmbogățește în argint, pînă cînd compoziția ei atinge compoziția eutecticului (2,6 % Ag), care se solidifică la 303°C . Din acest aliaj îmbogățit cu argint, plumbul se îndepărtează prin cupelare.

P r o c e d e u l P a r k e s se bazează pe afinitatea mai mare a zincului pentru argint decît pentru plumb. De aceea, dacă se introduce zinc în plumbul argentifer încălzit pînă la punctul de topire al zincului, argintul din plumb trece în zinc care se separă ca o spumă pe topitură. Prin scăderea temperaturii zincul se solidifică și poate fi îndepărtat. Acest zinc, care conține argint și puțin plumb, se supune apoi distilării, în retorte de grafit, în vederea îndepărtării zincului ; rămîne plumbul îmbogățit cu mult argint (11 —12 % Ag), care se prelucrează mai departe prin cupelare.

Procedeul cianurării este un procedeu hidrometalurgic. El constă în tratarea clorurii sau sulfurii de argint, obținute direct din minereul prăjit, cu o soluție de cianură de potasiu sau de sodiu ; rezultă un compus complex de argint, solubil :



Pentru ca reacția să nu fie reversibilă, trebuie îndepărtați ionii S^{2-} din soluție, ceea ce se face insuflînd un curent de aer (rezultă ioni SCN^- , SO_4^{2-} și $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

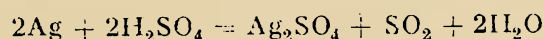
Separarea argintului din soluție se face apoi fie prin electroliză, fie prin tratare cu zinc metalic, cînd se obțin cianozincatul de sodiu și argint :



Cantități însemnate de argint se mai obțin din nămolul anodic, rezultat în timpul rafinării electrolitice a cuprului. Argintul obținut este însă impur ; el conține Cu , Au și Pt .

Purificarea argintului. Pentru a se obține argintul pur, el trebuie supus unei purificări, ceea ce se poate realiza fie prin afinare, fie prin rafinare electrolitică.

Afinarea constă în tratarea argintului cu acid sulfuric concentrat, la cald ; se formează sulfatul de argint, solubil în apă :

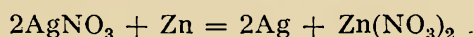


Aurul rămîne ca pulbere metalică, iar cuprul trece în sulfat de cupru, care este puțin solubil în acid sulfuric concentrat. Din soluția de sulfat de argint se scoate argintul prin introducerea de lame de fier sau de cupru în soluție.

Rafinarea electrolitică se aplică atunci cînd argintul este sărac în plumb și cupru. Plăcile de argint se introduc ca anodi în celule de electroliză, electrolitul fiind acid azotic diluat. Din nămolul anodic se poate recupera aurul care se găsea amestecat în argint. Prin electroliză se obține la catod un argint de puritate 999,5⁰/₁₀₀ (*argint electrolitic*).

Proprietăți. Argintul este un metal moale, cu luciu alb; se poate poliza și trage în foi subțiri (pînă la 0,00025 mm grosime). Este cel mai bun conductor termic și electric. Cu aurul formează cristale mixte; de asemenea, în stare topită, este miscibil cu cuprul în orice proporții; miscibilitatea lui cu manganul și nichelul este limitată în stare solidă. Cu mercurul, formează amalgamul de argint.

Potrivit poziției sale în seria tensiunilor electrochimice, argintul poate fi redus din soluțiile sărurilor sale de metale mai active. De aceea, dacă într-o soluție diluată de azotat de argint se introduce o lamă de zinc, după un timp pe lamă se depune argint negru, spongios:



Cu oxigenul, argintul nu se combină direct; topit include însă oxigenul, pe care îl poate ceda din nou prin răcire, în mod brusc, astfel încît suprafața metalului este puternic ruptă. De aceea argintul pur nu poate fi turnat în forme.

Cu ozonul reacționează direct, chiar la slabă încălzire, cu formare de AgO; reacția fiind foarte sensibilă este folosită la identificarea ozonului.

Argintul, în contact cu aerul, se înnegrește cu timpul din cauza formării la suprafață a unui strat de sulfură de argint, Ag₂S, argintul fiind ușor atacat de urmele de hidrogen sulfurat existent în aer.

Halogenii se combină cu argintul, formînd halogenurile respective.

Argintul nu este atacat la temperatura obișnuită de acidul clorhidric și acidul sulfuric diluați. Este însă atacat de acidul sulfuric concentrat, la cald, cu degajare de SO₂, cum și de acidul azotic, cu degajare de NO.

Acidul clorhidric gazos reacționează cu argintul încălzit la roșu, formînd clorura de argint, AgCl.

Soluțiile de cianuri alcaline reacționează cu argintul, în prezența aerului, formînd cianuri complexe (nu se dezvoltă însă hidrogen, ca în cazul cuprului). Ionii de argint au acțiune bactericidă; de aceea apa ținută în vase de argint dobîndește această proprietate.

Întrebuințări. Argintul are utilizări limitate. Datorită faptului că se prelucrează ușor, cum și rezistenței lui chimice, este întrebuințat pentru confecționarea unor instrumente medicale, pentru siguranțe în electrotehnică, în aliaje¹⁾ de monede (de obicei de cupru), creuzete pentru topituri

¹⁾ La aliaje se indică de obicei titlul lor, respectiv cîte părți de argint pur se găsesc în 1000 părți aliaj.

alcaline, pentru articole de podoabă etc. Mai este folosit drept catalizator în unele reacții chimice și în medicină (sub formă de soluții coloidale)

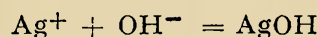
COMBINAȚIILE ARGINTULUI

Combinațiile derivate de la Ag (I) corespund formulei AgX. Ra reori argintul funcționează și ca Ag (II). Există câteva combinații în care argintul se găsește ca Ag(III).

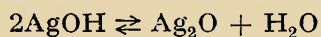
Combinațiile argintului sînt în cea mai mare parte insolubile în apă și acizi; ele pot fi solubilizate prin tratare cu amoniac, cianură de potasiu, tiosulfat de sodiu etc., cu care formează săruri complexe. Combinațiile de argint pot fi reduse la argint metalic.

În combinațiile sale, argintul, mai mult decît celelalte metale din grupa sa, se aseamănă cu metalele alcaline. Astfel, hidroxidul de argint, AgOH, este o bază tare ca și hidroxizii alcalini; azotatul de argint, AgNO₃, care este izomorf cu azotatul de sodiu, sub acțiunea căldurii se descompune trecînd în azotit, proprietate caracteristică azotaților alcalini.

Oxidul de argint, Ag₂O, rezultă ca precipitat brun ori de cîte ori se tratează soluția unei sări de argint cu o soluție de hidroxid alcalin. Intermediar se formează hidroxid de argint:

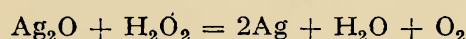


care se descompune însă imediat:



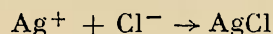
În realitate, între oxidul și hidroxidul de argint există un echilibru; dovadă că o suspensie de oxid de argint în apă are caracter bazic.

Oxidul de argint se descompune la temperaturi peste 160°C și este redus de hidrogen la 100°C. De asemenea este redus de apă oxigenată la temperatura obișnuită:



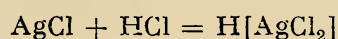
Oxidul de argint reacționează cu hidroxidul de amoniu, dînd o combinație complexă, [Ag(NH₃)₂]OH, din care, după un timp, se separă nitrura de argint, Ag₃N, o combinație foarte explozivă.

Clorura de argint, AgCl, se găsește în natură, ca mineralul *kerargirit*. Ea se formează sub forma unui precipitat alb, brînzos, cînd într-o soluție sînt prezenți ioni Ag⁺ și ioni Cl⁻:



Formarea precipitatului de clorură de argint este caracteristică sărurilor solubile de argint (cum și pentru ionii Cl⁻) și servește la recunoașterea lor.

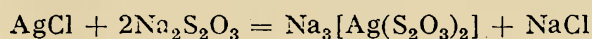
Clorura de argint este insolubilă în apă și în acid azotic. Este însă solubilă în acid clorhidric concentrat, cu care formează acidul complex H[AgCl₂]:



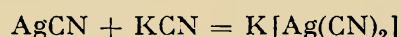
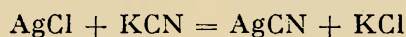
în amoniac, cu care formează clorura de diammino-argint, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$:



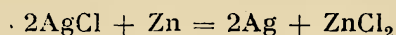
în tiosulfat de sodiu, cu care formează ditiosulfato-argentatul de sodiu, $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$:



și în cianura de potasiu, cu care formează dicianoargentatul de potasiu, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$:



Dacă într-o suspensie de clorură de argint în apă sau acid sulfuric diluat se introduce zinc, se produce reducerea :



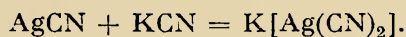
și se separă argintul în stare fin divizată.

La lumină, clorura de argint se colorează în violet-negru deoarece se descompune în clor și argint metalic foarte fin divizat. Datorită sensibilității ei la lumină, clorura de argint este folosită la fabricarea clișeelelor fotografice. Ea se mai întrebuințează și la argintare (pe cale umedă și uscată), în medicină etc.

Bromura de argint, AgBr , se obține prin tratarea azotatului de argint cu bromură de potasiu, sub forma unui precipitat slab gălbui. Este mai puțin solubilă și mai puțin stabilă la lumină decât clorura de argint, din care cauză se preferă folosirea ei în fotografie.

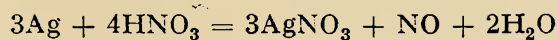
Iodura de argint, AgI , care se poate obține tratând azotatul de argint cu iodură de potasiu, este un precipitat galben. Dintre toate halogenurile de argint este cea mai puțin solubilă în apă. A fost folosită în primele probe fotografice.

Cianura de argint, AgCN , rezultă ca un precipitat alb când soluții de săruri de argint sînt tratate cu cianuri alcaline. Este insolubilă în apă și acizi diluați ; se solubilizează în soluții de cianuri alcaline ca urmare a formării unor săruri complexe, *cianoargentații* :



În care argintul este legat puternic (sînt complecși tari). Dacă soluții de cianuri complexe de argint sînt supuse unei tensiuni electrice suficient de mari, argintul se separă și se depune în formă compactă pe metale mai active. Acesta este principiul argintării galvanice.

Azotatul de argint, AgNO_3 , este cea mai importantă combinație a argintului. Se obține tratând argintul cu acid azotic :



El cristalizează în cristale rombighe, incolore, solubile în apă. Azotatul de argint este redus ușor de diferiți reducători organici (glucoză, acid tartric, formaldehidă etc.) pînă la metal. Sub acțiunea unui asemenea reducător,

din soluția amoniacală de azotat de argint se separă argintul, formînd o oglindă pe peretele vasului sau eprubetei în care a avut loc reacția („oglinda de argint“).

Deoarece coagulează albumina, azotatul de argint are acțiune cauterizantă asupra pielii și țesuturilor organice („piatra iadului“).

Azotatul de argint are multiple întrebuințări. Din el se prepară cele mai multe săruri de argint, emulsii fotografice, cerneluri pentru scris pe pînză etc. Mai este folosit la fabricarea oglinzilor, în medicină pentru proprietățile lui de cauterizare, în galvanoplastie, ca reactiv de laborator pentru recunoașterea ionilor de halogeni etc.

AURUL, Au

Aurul este unul dintre metalele cunoscute din cele mai vechi timpuri ca metal prețios.

Răspindire în natură. Aurul se găsește în natură, de obicei în stare nativă, în nisipurile aluvionare, în particule foarte mărunte, sau în zăcăminte, în *filoane* (vine) sau *pepite* (bulgări). Sub formă combinată, aurul se găsește ca telurură, de exemplu telurura de aur și argint, AgAuTe_4 , *silvanitul*.

Importante zăcăminte de aur se găsesc în U.R.S.S. (în Urali), Australia, California, Transvaal (Africa de Sud) etc. În țara noastră se găsesc minereuri aurifere în Munții Apuseni (Brad, Săcărîmb, Baia de Arieș), regiunea Baia Mare (Băița, Capnic, Baia Sprie) și în mai mică măsură pe Valea Lotrului.

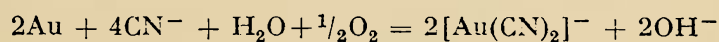
Preparare. Dintre toate metodele de obținere a aurului, mai importante sînt amalgamarea și cianurarea.

Amalgamarea se bazează pe proprietatea aurului de a forma amalgam cu mercurul. Procedul se aplică mai mult cînd aurul se găsește sub formă de granule mari, fără prea multe impurități.

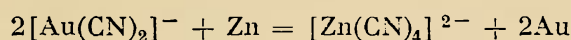
În principiu, amalgamarea constă în trecerea rocii aurifere (cu un conținut de 10—20 g aur la tonă), măcinată mărunț, peste plăci de cupru amalgamate, așezate fie în jgheaburi, fie în coleganguri. După filtrare, în vederea separării impurităților, amalgamul se încălzește în retorte sau cuptoare; mercurul distilă și, după condensare, este reintrodus în proces. În retortă rămîne aurul brut.

Cianurarea se poate aplica în mod direct minereurilor care conțin aur fin dispersat. Ea se bazează pe proprietatea aurului de a se solubiliza în soluții diluate de cianuri.

Pentru aceasta, minereul fin măcinat se tratează cu o soluție foarte diluată de cianură alcalină. În prezența oxigenului din aer are loc reacția de formare a cianoauratului (II) alcalin, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$:



Din soluția de cianură, aurul este separat cu zinc în pulbere :



sau, mai rar, pe cale electrolitică.

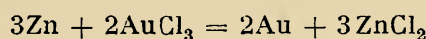
Cianurarea este cel mai economic sistem de extragere a aurului.

Purificarea aurului se face fie prin topire oxidantă în vederea îndepărtării cuprului sub formă de CuO , fie prin tratare cu acid sulfuric sau acid azotic în vederea îndepărtării argintului, când acesta se găsește în cantitate mai mare. Cea mai simplă rafinare este pe cale electrolitică. În acest scop, plăcile de aur care trebuie purificate se introduc ca anod într-o baie de acid tetraclorauric. La catod se separă aurul pur.

Proprietăți. Aurul este un metal lucios cu frumoasă culoare galbenă. În foiță foarte subțire, în transparență, are culoare verde, dar în reflexie este roșu. Este foarte ductil și maleabil; din aur se pot obține foi extrem de subțiri, chiar de 0,00009 mm, și sîrme cu diametrul de 2μ . Este unul dintre metalele cu cea mai mare densitate (19,3). De asemenea este unul dintre metalele cele mai bune conducătoare de curent electric și tot așa de bun conductor termic. El cristalizează în sistemul cubic. Aurul formează aliaje cu multe metale. Cu cuprul, platina, paladiul și argintul formează cristale mixte. Cu mercurul formează un amalgam.

Aurul este puțin activ. El nu se oxidează în aer și nu este atacat nici de acizi, nici de alcalii. Clorul și bromul îl atacă superficial, la rece. Este însă atacat de apa de clor și apa regală care îl transformă în acid tetraclorauric, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. În prezența aerului este atacat și de soluții de cianuri alcaline, dînd cianuri complexe. (Acest proces stă la baza obținerii aurului prin metoda cianurării.)

Din cauza poziției lui în seria tensiunilor electrochimice, aproape toate metalele pot scoate aurul din sărurile sale :



Aurul poate fi precipitat din combinațiile sale de către ioni cu acțiune reducătoare: Fe^{2+} , Sn^{2+} , SO_3^{2-} etc., cum și de diferite substanțe organice reducătoare: acid oxalic, formaldehidă, acid tartric etc. De multe ori aurul se separă în stare coloidală ca hidrosoli, intens colorați (purpurii, albastru, violet etc.) și stabili.

Întrebuintări. Aurul pur, fiind prea moale, nu are multe întrebuințări ca atare. Este folosit pentru auriri galvanice și ornamentații pentru vase de porțelan, la vîrfuri de paratrăsnete, aparatură chimică de laborator, creuzete etc. Unele sticle sînt colorate în roșu-rubiniu cu aur în stare coloidală.

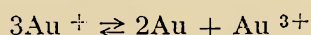
Se fac însă numeroase aliaje de aur cu cupru și argint, care se întrebuințează pentru monede, penițe, bijuterii, obiecte de artă, în stomatologie etc. Aceste aliaje sînt marcate în carate, după conținutul lor de aur. (Aurul pur, 100 %, se socotește 24 carate; deci, un aliaj, de exemplu, din 14 părți aur și 10 părți alt metal, se marchează cu 14 carate;) el conține 583% Au,

Aurul prezintă o importanță valutară.

COMBINAȚIILE AURULUI

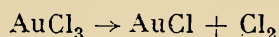
Aurul formează două categorii de combinații: *auroase*, care derivă de la Au(I), și *aurice*, care derivă de la Au(III), acestea din urmă fiind mai stabile decât cele monovalente.

Combinațiile aurului (I) se descompun ușor cu separare de aur:

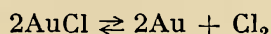


Ele nu sînt stabile în soluții apoase. De la aurul(I) se cunosc însă combinații complexe care sînt stabile. Și combinațiile aurului(III) manifestă tendință să formeze combinații complexe.

Clorura de aur (I) sau *clorura auroasă*, AuCl, este o pulbere galbenă care se obține prin încălzirea clorurii aurice, AuCl₃, la 180°C:



La încălzire puternică se descompune în clor și aur

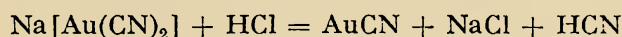


Apa o descompune în clorură aurică și aur:



Cu soluții de cloruri alcaline formează ioni complecși, *cloroaurati* (I), M^I [AuCl₂], numiți înainte cloroauriți.

Cianura de aur (I), AuCN, este o substanță cristalină de culoare galbenă care se poate obține prin tratarea unui cianoaurat (I) alcalin cu acid clorhidric:



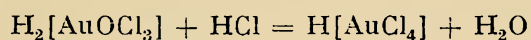
Ea este insolubilă în apă și acizi diluați; cu soluții de cianuri alcaline formează săruri complexe, cianoaurati (I), M^I [Au(CN)₂].

Oxidul de aur(III) sau *oxidul auric* se obține la deshidratarea prin încălzire, la 150°C, a hidroxidului auric, Au₂O₃·3 H₂O. Acesta rezultă prin tratarea unei soluții de AuCl₃ cu hidroxizi alcalini, sub forma unui precipitat de culoare galbenă — brună, care după uscare are compoziția AuO(OH). Este solubil în acizi concentrați și în hidroxid de potasiu la cald. Deoarece predomină caracterul acid, hidroxidul de aur (III) este numit de obicei *acid auric*, iar sărurile sale se numesc *aurati*. Ca exemplu se indică auratul de potasiu, K[AuO₂]·3H₂O.

Triclorura de aur, adică *clorura de aur* (III) sau *clorura aurică*, AuCl₃, cel mai important compus al aurului, se obține în stare anhidră prin acțiunea clorului uscat asupra aurului la 200°C. Prin încălzire se descompune cu formare de clorură de aur (I).

Dacă se introduc cristale de clorură aurică în apă are loc o reacție exotermă; rezultă o soluție roșie-brună, în care aurul se găsește sub forma unui acid complex, H₂[AuOCl₃], *acidul oxo-tricloro-auric*.

Dacă soluția de clorură aurică se tratează cu acid clorhidric rezultă *acidul cloroauric*, respectiv *tetracloroauric*, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$:



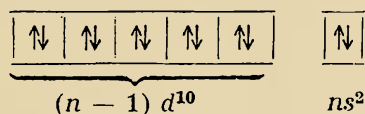
Acest acid este numit în consum *clorură de aur*. În industrie se obține tratând aur cu apă regală. Se prezintă sub formă de cristale galbene deliquescente cu compoziția $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, solubile în apă, alcool și eter. Este folosit pentru aurire pe cale galvanică, pentru pictură pe sticlă și porțelan, și băi de viraj în fotografie. De multe ori, în locul acidului tetracloroauric se folosește sarea de sodiu, tetracloroauratul de sodiu, $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, numită și *sarea de aur*.

GRUPA A II-a SECUNDARĂ A SISTEMULUI PERIODIC

CARACTERIZAREA GRUPEI

Grupa a II-a secundară a sistemului periodic cuprinde elementele *zinc, Zn cadmiu, Cd, și mercur, Hg.*

Atomii lor conțin doi electroni de valență în stratul electronic exterior :



Însă, spre deosebire de atomii metalelor din grupa a II-a principală, unde electronii de valență urmează unui strat electronic cu configurație de gaz rar, s^2p^6 , la atomii elementelor din grupa a II-a secundară, stratul electronic penultim conține 18 electroni, adică are configurația $s^2p^6d^{10}$.

Această structură este mult mai stabilă decât structura elementelor din grupa I secundară. În timp ce la elementele Cu, Ag și Au, nivelele d pot ceda unul sau doi electroni formînd ioni sau complecși în stările de oxidare doi și trei, la atomii elementelor din grupa a II-a secundară a sistemului periodic, cei 10 electroni $(n-1)d$ fiind strîns legați nu intervin la formarea legăturilor chimice. La aceste elemente nu se cunosc stări de oxidare mai mari decât doi. Prin faptul că atomii elementelor din grupa a II-a secundară formează numai compuși în care nivelele d sînt completate, elementele Zn, Cd, Hg nu sînt elemente de tranziție, în timp ce Cu, Ag, Au sînt considerate elemente de tranziție.

Zincul, cadmiul și mercurul se deosebesc în unele privințe de metalele de tranziție. Astfel, au punctele de topire mai scăzute și sînt mai electropozitive decât metalele din grupa I secundară. Ele se deosebesc însă net de elementele netranziționale care le urmează în sistemul periodic (Ga, In, Tl) în special în tendința de a forma complecși.

Intercalarea în învelișul electronic a stratului de electroni d influențează însă atracția electronilor de valență de către nucleu. O dată cu creș-

terea numărului de ordine al elementelor de la 20 la 30 are loc o contracție a volumului atomic și ca urmare cei doi electroni ns se găsesc, de exemplu, în atomul de zinc, mai aproape de nucleu, deci mai puternic legați decât la calciu; de aceea, zincul este mai puțin electropozitiv decât calciul. Aceeași constatare se poate face la atomul de cadmiu și atomul de stronțiu, sau la atomul de mercur și atomul de bariu.

Din cauza contracției volumului atomic, ionii atomilor elementelor din grupa a II-a secundară au acțiune polarizantă mai accentuată decât ionii metalelor alcalino-pămîntoase. Combinațiile cu ionii negativi au caracter mai slab ionic decât combinațiile corespunzătoare ale metalelor alcalino-pămîntoase; multe dintre ele își pierd caracterul ionic și devin covalente. Astfel, trebuie menționată tendința specială a zincului sau a mercurului de a forma covalențe, proprietate datorită căreia pot forma numeroși compuși organo-metalici.

În soluție, sărurile de cadmiu și mercur formează ioni complecși în care valența de coordinație a metalului variază de la 2 la 4.

Caracteristicile fizice ale elementelor grupei a II-a secundare sînt arătate în tabela 54.

Tabela 54

Caracteristicile elementelor din grupa a II-a secundară
a sistemului periodic

Caracteristici	Zinc Zn	Cadmiu Cd	Mercur Hg
Numărul atomic	30	48	80
Configurația electronică exterioară	$3d^{10}4s^2$	$4d^{10}5s^2$	$5d^{10}6s^2$
Masa atomică	65,37	112,40	200,59
Densitatea (s), g/cm ³	7,14	8,65	13,6
Punctul de topire, °C	419,5	320,9	-38,4
Punctul de fierbere, °C	906	765	357
Potențialul de ionizare, eV	9,39	8,91	10,43
Electronegativitatea (Pauling)	1,6	1,7	1,9
Raza de covalență, Å	1,31	1,48	1,49
Raza ionică (pt. X^{2+}), Å	0,74	0,97	1,10

Se observă că, spre deosebire de metalele din grupa a II-a principală, zincul, cadmiul și mercurul sînt metale grele, asemănîndu-se prin aceasta cu metalele grupei I secundare; însă, similar celor din grupa principală, au punctele de topire relativ scăzute, mercuru fiind chiar lichid la temperatura obișnuită. Ele sînt destul de volatile.

În general, asemănarea între cele două subgrupe din grupa a II-a a sistemului periodic este mai accentuată decât la subgrupele din grupa I. Astfel, sulfații de zinc sau de cadmiu sînt izonorfi cu sulfatul de magneziu. De asemenea, zincul și cadmiul au aceeași rețea cristalină cu beriliul și magneziul.

Caracterul electrochimic al metalelor din grupa a II-a secundară variază în sens invers ca la metalele din grupa principală, și anume, ca și la cupru, argint, aur, activitatea lor scade simțitor de la zinc la mercur. Zincul și cadmiul sînt așezate la stînga hidrogenului în seria tensiunilor electrochimice a metalelor, pe cînd mercurul este așezat la dreapta hidrogenului, apropiindu-se prin aceasta de caracterul metalelor prețioase. Deși mercurul se combină direct cu oxigenul formînd un oxid, acesta prin încălzire se descompune pînă la metalul în libertate.

Oxizii acestor metale sînt colorați : oxidul de zinc, la cald, este galben (iar la rece este alb), oxidul de cadmiu este brun, iar oxidul de mercur este roșu. Hidroxizii sînt greu solubili și au caracter slab bazic, hidroxidul de zinc fiind chiar amfoter.

Sulfurile acestor elemente sînt insolubile în apă, ca și sulfurile elementelor din grupa I secundară, deosebindu-se prin aceasta de sulfurile elementelor din grupa I principală, care sînt solubile.

Zincul, cadmiul și mercurul formează hidruri care nu sînt stabile. Zincul și cadmiul formează halogenuri cu caracter ionic ; halogenurile de mercur au caracter covalent.

Metalele din grupa a II-a secundară pot forma ușor aliaje, mai ales mercurul, care formează aliaje caracteristice, *amalgamele*.

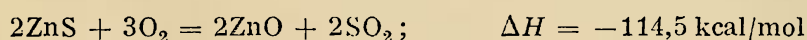
ZINCUL, Zn

Răspîndire în natură. Zincul se găsește în natură numai sub formă de minereuri, mai ales sub formă de *blendă* (sulfură de zinc, ZnS), care însoțește deseori galena. În urma alterării la suprafață, din blendă s-au format *smithsonitul* (carbonatul de zinc, ZnCO_3) și silicații de zinc : *calamina*, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, și *wilemitul*, Zn_2SiO_4 . De multe ori zincul se găsește în minereuri polimetalice.

Mari zăcămintele de zinc se găsesc în S.U.A., Canada, Australia, Mexic, R.D.G., Polonia. În U.R.S.S. există minerale de zinc în Kazahstan, în Ural, în Siberia. La noi în țară zincul se găsește în minereuri complexe în regiunea Baia Mare (Capnic, Rodna Veche, Baia Sprie), Baia de Arieș etc.

Preparare. Minereurile de zinc trebuie de obicei supuse în prealabil unei îmbogățiri. Extragerea zincului din concentratele rezultate se face apoi fie prin metode pirometalurgice, fie prin metode hidrometalurgice.

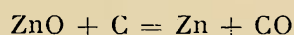
În *metodele pirometalurgice*, concentratele sulfuroase sînt supuse unei prăjiri :



(Cînd concentrația de SO_2 în gazele de prăjire depășește 7%, aceste gaze pot fi folosite la fabricarea acidului sulfuric.)

A doua etapă a prăjirii se face în aparate de aglomerare, cînd tot sulful este îndepărtat. Aglomeratul obținut este un amestec de oxizi metalici, care trebuie apoi reduși, la temperatură înaltă, în prezența unui redu-

cător. În acest scop, oxidul de zinc este amestecat cu cărbune și încălzit în retorte la 1 300—1 400°C. Rolul cărbunelui este legarea cât mai repede a oxigenului pus în libertate prin reducerea oxidului de zinc :



Cu cât temperatura este mai înaltă, cu atât și oxizii se descompun mai repede și reducerea este mai rapidă.

În aceste condiții zincul se găsește în stare de vapori. Vaporii de zinc trec în condensatoare unde condensează ca zinc lichid (fig. 211). O parte din vaporii de zinc însă condensează pe particulele de pulbere antrenate

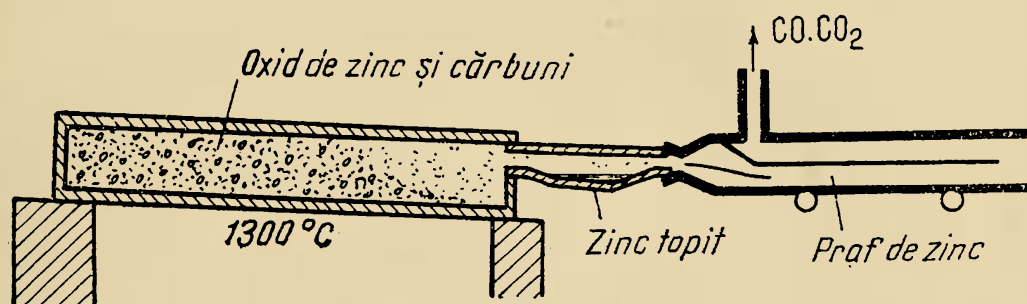


Fig. 211. Retortă orizontală pentru obținerea zincului.

din retorte. Această pulbere de zinc, în afară de zinc metalic, mai conține 4—20% oxid de zinc, care acoperă suprafețele particulelor și împiedică astfel aglomerarea acestora într-o masă compactă. Pulberea de zinc reprezintă 25% din zincul total. Ea este captată într-un prelungitor al condensatorului (*alonjă*) și retrimisă apoi în procesul de fabricație.

Zincul brut rezultat în condensatoare este impurificat cu plumb și chiar cu fier; el este supus unei retopiri ca primă operație de purificare. O purificare mai înaintată se realizează prin *redistilare* (deși este operație scumpă), când se obține un zinc de 99,95%.

Dacă minereurile de zinc conțin și cadmiu, prin prăjire el trece sub formă de oxid, CdO , care se descompune la o temperatură mai mică decât oxidul de zinc. De aceea, la distilare, cadmiul distilă înaintea zincului. El se adună împreună cu pulberea de zinc în prelungitor, de unde poate fi extras.

Întrucât procedeul cu retorte și prelungitoare are unele dezavantaje economice, se preferă procedeul cu muflă verticală care permite o producție continuă și obținerea unui zinc brut de puritate mai mare.

După acest procedeu, blenda prăjită este brichetată cu coals și un liant și introdusă în muflă verticală construite din carbură de siliciu și încălzite în exterior la 1 200—1 300°C (fig. 212). Zincul volatilizat este condensat într-un condensator și apoi purificat. Purificarea se efectuează într-o coloană unde zincul distilă. La capătul superior al coloanei se adună zincul impurificat cu cadmiu și, uneori, cu arsen, de care se separă prin distilare în altă coloană; la partea din mijloc se obține un zinc de mare puritate (99,99%);

zincul separat în partea inferioară a coloanei conține plumbul, cuprul și fierul existente în zincul brut.

Pentru minereurile de zinc bogate în fier s-a elaborat un procedeu cu arc electric. Datorită căldurii emanate, cărbunele reduce oxidul de zinc înainte de formarea zgurii. După aceea urmează reducerea Fe_2O_3 la Fe, care se adună în zgura lichidă formată între timp și se îndepărtează o dată cu aceasta.

Vaporii de zinc adunați în partea superioară a cuptorului trec într-un condensator, unde zincul se depune.

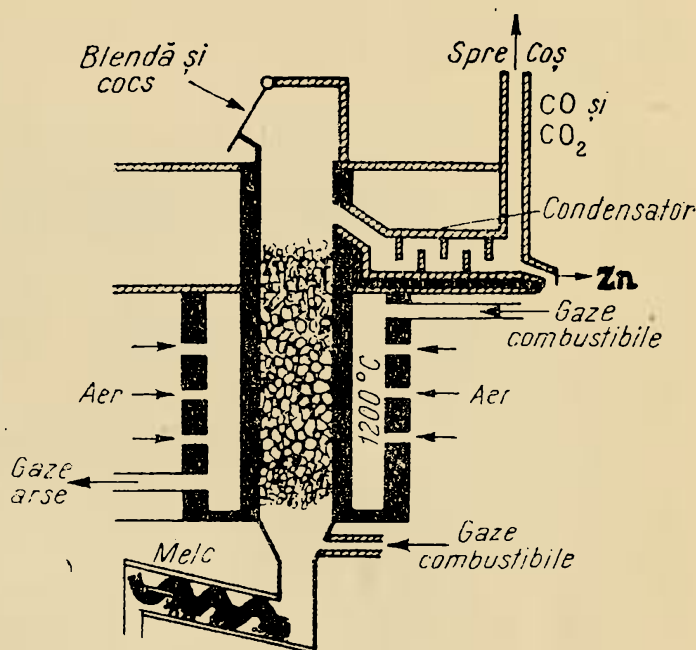


Fig. 212. Procedeu cu muflă verticală pentru obținerea zincului.

La noi în țară, la Combinatul chimico-metalurgic Copșa Mică se realizează extracția concomitentă a zincului și plumbului prin procedeul furnal. Tehnologia implică o prăjire aglomerantă a concentratelor de zinc și concentratelor de plumb în amestec cu fondanții necesari fazei de topire. Aglomeratul rezultat se introduce într-un furnal, împreună cu cocs. În partea inferioară a furnalului are loc arderea cocsului (cu aer introdus în cuptor la circa 750°C). Oxidul de carbon rezultat, trecând în sus prin căva furnalului, reduce oxidul de zinc și oxidul de plumb din aglomerat, la zinc și plumb metalic. (Mai are loc și reducerea directă a oxidului de zinc cu carbonul.)

Condensarea vaporilor de zinc se face într-un condensator prin stropire cu plumb lichid, un procedeu care permite un randament de condensare de 90 %. (Plumbul încălzit la 560°C poate adsorbi până la 4,4 % $\text{Zn}(\text{vap})$; la răcire, solubilitatea zincului în plumb scade la 2,15 % Zn, separându-se zinc liber.) Se obține un zinc tehnic cu circa 98 % Zn, 1,4 % Pb și 0,1 % Cd.

În creuzetul furnalului se colectează plumbul împreună cu argintul, aurul și cuprul conținute în aglomerat. Acest plumb brut are compoziția 92,4 % Pb, 5–7 % Cu, 1,5 % Sb, 1815 g Ag/t și 32 g Au/t.

În metodele hidrometalurgice, concentratul de zinc, după prăjire, se tratează cu o soluție diluată de acid sulfuric, care transformă oxidul de zinc în sulfat. După ce impuritățile sînt îndepărtate, soluția acidă de sulfat de zinc se supune electrolizei. Zincul se depune pe catod, apoi se topește și se toarnă în calupuri, ca zinc rafinat.

Electroliza sulfatului de zinc permite obținerea unui zinc de mare puritate și cu un randament mai ridicat față de metodele termice, cum și valorificarea metalelor însoțitoare (germaniu, aur, argint etc.).

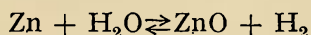
Proprietăți fizice. Zincul este un metal alb-albăstrui, cu structură cristalină. El este polimorf, cristalizînd atît în sistemul cubic, cît și în cel hexagonal. Este fărîmicios la temperatură obișnuită dar, încălzit la $100 - 150^\circ\text{C}$, devine maleabil și ductil; peste 200°C est atît de casant încît poate fi transformat ușor în pulbere. Zincul are punctul de topire scăzut și se volatilizează ușor.

Proprietăți chimice. Zincul nu se oxidează în aer uscat, dar în aer umez se acoperă cu un strat subțire de carbonat bazic, $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$, care apără restul metalului de a se oxida mai departe. Încălzit în aer la temperatura de fierbere, el se aprinde și arde cu o flacără foarte strălucitoare, producând oxid de zinc, care se răspîndește sub formă de pulbere albă. La 500°C arde cu flacără verde-albastră, strălucitoare, ceea ce face să fie întrebuințat și în pirotehnie. Cu halogenii, zincul se combină încet și numai la umiditate.

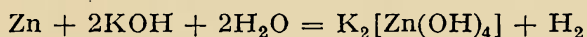
Zincul, în stare de pulbere, reacționează cu sulful la cald, formînd sulfura de zinc, ZnS . De asemenea este atacat, chiar la temperatura obișnuită, de hidrogenul sulfurat; sulfura formată la suprafața metalului îl apără de un atac ulterior. Zincul nu este atacat de azot.

Cu foarte multe metale zincul formează aliaje, fiind perfect miscibil în stare topită; cu unele dintre metale, ca de exemplu Cu, Ag, Au, Mn, Fe, Co etc., formează combinații intermetalice.

Zincul nu descompune apa la temperatura obișnuită, deoarece se acoperă cu un strat protector de Zn(OH)_2 . La temperaturi mai mari de 100°C are însă loc reacția :



Hidroxizii alcalini atacă zincul, mai ales la cald; se dezvoltă hidrogen și rezultă zincăți, notați în mod obișnuit ZnO_2^{2-} , dar mai corect $[\text{Zn(OH)}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$, $[\text{Zn(OH)}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ sau $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$:



În conformitate cu poziția lui în seria tensiunilor electrochimice, zincul reacționează cu acidul clorhidric și acidul sulfuric diluați, cu dezvoltare de hidrogen. În cazul acidului sulfuric concentrat nu se dezvoltă hidrogen, ci SO_2 . Tot așa, în cazul acidului azotic concentrat se dezvoltă NO.

Impuritățile metalice mai puțin active decît zincul accelerează puterea de atac.

Zincul formează cu impuritățile existente în el mici elemente galvanice (v. „Coroziunea”); în locurile neocupate de impurități zincul trece în soluție, iar pe impurități (de obicei metale mai puțin active decît zincul) se separă hidrogen. Cînd zincul nu conține impurități, hidrogenul se descarcă chiar pe el și se menține acolo sub forma unui strat subțire împiedicînd astfel ca altă cantitate de metal să treacă în soluție. Așa se explică de ce pentru accelerarea reacției între un acid mineral diluat și zinc se adaugă cîteva picături de soluție diluată de sulfat de cupru.

Întrebuințări. Mari cantități de zinc sînt întrebuințate pentru acoperirea obiectelor de fier și oțel, ca strat protector contra ruginii (tabla galvanizată), pentru fabricarea tablelor de zinc pentru construcții, cum și pentru confecționarea de obiecte uzuale: căldări, căni, bidoane etc.

Vasele de zinc nu pot fi însă întrebuințate la prepararea alimentelor, deoarece ele sînt atacate de acizii proveniți din descompunerea grăsimilor, de oțet, de sare etc., formînd combinații otrăvitoare.

Industria poligrafică folosește zincul pentru aliaje de clișee.

În metalurgie, zincul folosește drept component în aliaje, îndeosebi în alame, apoi sub formă de pulbere, pentru extragerea argintului și a aurului din leșiile de cianurare. În industria chimică, zincul se întrebuințează drept reducător și pentru obținerea oxidului de zinc. În industria electrotehnică, este folosit drept catod de elemente galvanice etc.

COMBINAȚIILE ZINCULUI

Ca urmare a structurii sale electronice — doi electroni pe stratul electronic exterior — zincul formează combinații în care el este component bivalent pozitiv. Ionii Zn^{2+} în soluție apoasă sînt incolori.

Tendința de a forma complecși prin adădire de ioni OH^- este mai puternic exprimată la zinc decît la cupru. Ca și hidroxidul de aluminiu, hidroxidul de zinc are caracter amfoter.

Zincul poate forma și cationi complecși, adădind molecule neutre, ca de exemplu amoniac. Pe formarea acestor complecși se bazează solubilizarea sărurilor insolubile ale zincului, de exemplu solubilizarea hidroxidului de zinc în hidroxid de amoniu.

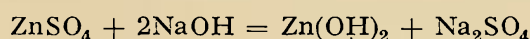
COMBINAȚIILE ZINCULUI CU OXIGENUL

Oxidul de zinc, ZnO , se găsește în natură ca mineralul *zincit*. În industrie se obține prin arderea zincului în curent de aer, în retorte. El se depune pe pereții camerelor de care sînt legate retortele, după mărimea granulei. Oxidul de zinc foarte pur se obține prin calcinarea carbonatului bazic de zinc.

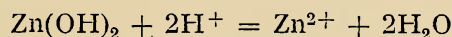
Oxidul de zinc pur este o pulberă perfect albă, ușoară, care prin încălzire se colorează în galben, dar prin răcire revine la culoarea inițială. Sublimează la temperaturi ridicate, fără descompunere. Este insolubil în apă, dar ușor solubil în acizi și alcalii.

Oxidul de zinc este, alături de *ceruză* (carbonat bazic de plumb) și *litopon* (amestec de sulfură de zinc și sulfat de bariu), unul din cei mai importanți pigmenți minerali albi (*alb de zinc*). El are o bună putere de acoperire la vopsit și nu își schimbă culoarea în prezența hidrogenului, sulfurat (întrucît sulfura de zinc este tot albă). El mai este întrebuințat pentru culori și glazuri în ceramică și sticlărie, ca umplutură și colorant pentru cauciuc, drept catalizator în chimia organică, pentru prepararea de pomezi și pudre medicinale și cosmetice, pentru unele impermeabilizări de țesături, în mase adezive pentru chituri etc.

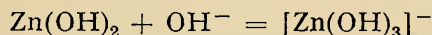
Hidroxidul de zinc, Zn(OH)_2 , se obține prin tratarea unei sări de zinc cu un hidroxid alcalin :



Este un precipitat alb care are caracter amfoter. Astfel, reacționează cu acizi dînd sărurile respective :

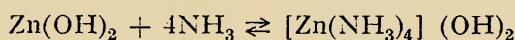


cum și cu un exces de hidroxid alcalin formînd prin adiție de ioni OH^- , anionii complecși *hidroxozincați* sau, pe scurt, *zincați* :



În afară de *trihidroxozincați*, $\text{M}^I [\text{Zn}(\text{OH})_3]$, se mai cunosc și *tetrahidroxozincați*, $\text{M}_2^I [\text{Zn}(\text{OH})_4]$ și *hexahidroxozincați*, $\text{M}_2^I [\text{Zn}(\text{OH})_6]$.

Hidroxidul de zinc este solubil în amoniac și soluții de săruri de amoniu din cauza formării unei baze complexe, solubile :

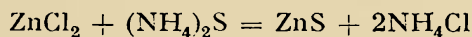


Dacă se tratează soluția unei sări de zinc cu amoniac se separă un precipitat gelatinos, un *oxid de zinc hidratat*, care numai prin ședere îndelungată trece în forma stabilă a hidroxidului de zinc, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, cristalin.

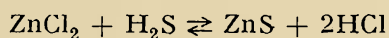
SĂRURILE ZINCULUI

Dintre sărurile de zinc se menționează sulfura, clorura, sulfatul și carbonatul.

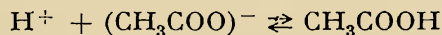
Sulfura de zinc, ZnS , se găsește în natură sub formă de *blendă*, cînd este cristalizată în sistemul cubic, mai rar ca *wurtzit*, cînd este cristalizată în sistemul hexagonal. În laborator, se obține cînd într-o soluție sînt prezenți ioni Zn^{2+} și ioni S^{2-} , de exemplu o sare de zinc și sulfură de amoniu :



Dacă în loc de sulfură de amoniu se folosește hidrogen sulfurat, se stabilește echilibrul chimic :



Dacă se adaugă însă acetat de sodiu, ionul acetat formează împreună cu ionii de hidrogen ai acidului clorhidric, acidul acetic, un acid slab :



Ionii H^+ ai acidului clorhidric fiind îndepărtați din soluție, echilibrul reacției este deplasat spre formare de sulfură de zinc.

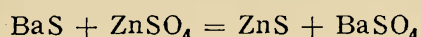
Sulfura de zinc este un precipitat alb, solubil în acizi minerali. Iradiată cu lumină ultravioletă devine cenușie din cauza separării de zinc metalic.

Preparată în mod special, astfel încît în stare cristalină să conțină ca impurități numai urme de metale grele, de exemplu mangan sau cupru, are proprietatea să devină luminescentă cînd este iradiată cu lumină sau expusă radiațiilor radioactive sau razelor X. De aceea, aceas-

tă sulfură de zinc (numită *blendă Sidot*) este folosită pentru ecrane de raze X, cercetări radioactive și indicatoare luminoase.

Sulfura de zinc se întrebuințează drept pigment alb, de obicei, însă, sub formă de litopon, cum și în ceramică pentru smalturi.

Litoponul este un amestec de sulfură de zinc și sulfat de bariu, preparat prin tratarea sulfurii de bariu cu sulfat de zinc:



El are bună putere de acoperire în vopsele cu ulei și cu apă (mai slabă însă decât albul de zinc sau albul de plumb); nu este toxic și este insensibil față de hidrogenul sulfurat; este însă sensibil la lumină. Mai este întrebuințat la fabricarea linoleumului, ca umplutură la cauciuc, tapete etc.

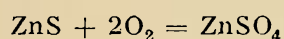
Clorura de zinc, ZnCl_2 , se prepară tratând zincul, oxidul sau carbonatul de zinc cu acid clorhidric; prin evaporarea soluției cristalizează sarea hidratată, $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ca o pulbere formată din cristale hexagonal-romboedrice, care, prin încălzire, pierde apa și devine anhidră. Se topește la 290°C și prin răcire se solidifică într-o masă tare, cu aspect de porțelan.

Clorura de zinc este delicvescentă și foarte solubilă în apă (dizolvarea are loc cu dezvoltare de căldură); soluția are o reacție acidă din cauza hidrolizei.

Clorura de zinc are tendința să formeze săruri duble, mai ales cu cloruri de metale alcaline sau alcalino-pămîntoase; compoziția lor corespunde de obicei formulei $\text{M}_2^I[\text{ZnCl}_4]$, adică sînt *tetraclorozincați*. Tetraclorozincatul de amoniu, $(\text{NH}_4)_2[\text{ZnCl}_4]$, se folosește pentru lipit metalele cu cositor. În acest scop se dizolvă resturi de zinc în acid clorhidric; drept decapant pentru fierul de lipit folosește clorura de amoniu. Clorura de zinc formează cu oxizii metalici combinații complexe și metalul rămîne neoxidat, astfel încît se poate alia cu cositorul depus.

Clorura de zinc se mai folosește în electrogalvanizare (*zincare*), pentru impregnarea lemnului, în special a traverselor de cale ferată (contra putrezirii), pentru prepararea „fibrei” din pastă de celuloză, ca agent de condensare în chimia organică preparativă (deoarece are mare afinitate pentru apă), pentru prepararea cărbunelui activ din lemn (clorura de zinc distruge toate resturile organice), ca mordant în vopsitoria și imprimăria textilă, la bateriile electrice uscate (amestecată cu rumeguș de lemn și glicerină, analog clorurii de amoniu în pila Leclanché), pentru prepararea cimentului magnezian (împreună cu oxid de magneziu), ca dezinfectant în medicină etc.

Sulfatul de zinc, ZnSO_4 , se prepară în industrie tratînd resturi de zinc cu acid sulfuric diluat sau prin prăjirea lentă a blendei:



Sulfatul de zinc cristalizează din soluția apoasă sub 39°C în prisme ortorombice sub formă de hidrat cristalin, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Cu sulfati de metale alcaline formează sulfati dubli, de exemplu $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Cu sulfatii de fier, de mangan, de cobalt, de nichel etc., care cristalizează de asemenea cu șapte molecule de apă, sulfatul de zinc formează cristale mixte.

Sulfatul de zinc, din punct de vedere tehnic, este cea mai importantă sare de zinc. Este întrebuințat la prepararea altor săruri de zinc, la extragerea zincului prin rafinare electrolitică, la conservarea lemnului, pieilor, ca ignifug pentru unele țesături, ca sicativ pentru vernisuri și uleiuri, la fabricarea litoponului, ca dezinfectant în medicină etc.

Carbonatul de zinc, ZnCO_3 , există în natură ca mase cristalizate hexagonal-romboedric. El se poate prepara tratând hidroxidul de zinc cu un curent de bioxid de carbon. Este o substanță albă, insolubilă în apă (cu timpul trece însă în carbonat bazic de zinc). La 150°C pierde CO_2 trecând în ZnO . (Aceasta este și o metodă de preparare a oxidului de zinc). Carbonatul de zinc se folosește ca pigment alb, în ceramică, la prelucrarea cauciucului, în cosmetică, în medicină etc.

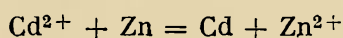
Dacă se tratează soluții de săruri de zinc cu carbonați alcalini precipită carbonați bazici de zinc, care au de obicei compoziția: $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$.

CADMIUL, Cd

Cadmiul se găsește în cantități foarte mici în natură, însoțind de obicei combinațiile zincului, de exemplu *blenda* și *calamina*.

Zăcămintele bogate în cadmiu se găsesc în S.U.A., Belgia, Australia și Norvegia.

Modul de extragere a cadmiului este legat de cel a zincului. Deoarece cadmiul se reduce mai ușor decât zincul și este mult mai volatil, în instalațiile de obținere a zincului, el distilă primul. Se separă apoi de zinc, fie prin redistilare, fie prin tratare cu acid sulfuric sau acid clorhidric diluat urmată de precipitare cu zinc:



Metoda a început să fie înlocuită cu obținerea cadmiului pe cale electrolitică. Din cauza tensiunii de separare mult mai mici, cadmiul poate fi separat ușor din soluțiile de sulfat de zinc (de la hidrometalurgia zincului).

Cadmiul foarte pur se obține prin rafinare pe cale electrolitică și sublimare în curent de hidrogen sau în vid.

Cadmiul este un metal, alb, lucios, ca zincul; la aer devine mat din cauza formării unui strat superficial de oxid, CdO . Este mai ductil și mai maleabil decât zincul. Pe hîrtie lasă urmă cenușie. Proprietățile sale mecanice pot fi mult îmbunătățite prin aliere cu zinc.

Încălzit puternic, arde cu flacără roșie-brună, formînd vapori bruni de oxid. Cu halogenii se combină ușor la cald.

Fiind așezat înaintea hidrogenului în seria tensiunilor electrochimice, cadmiul reacționează cu acidul clorhidric și acidul sulfuric diluat dând săruri incolore, solubile în apă. Nu reacționează însă cu hidroxizi alcalini.

Cadmiul formează aliaje casante cu aur, platină și cupru, și aliaje ductile și maleabile cu plumb, staniu și argint. Unele aliaje de cadmiu au un punct de topire foarte scăzut.

Din aliaje de cadmiu se fac diferite piese cu coeficient de dilatare foarte mic (paliere, piese pentru ceasornicărie etc.); amalgamul de cadmiu este folosit în stomatologie pentru plombe (se întărește repede). Cu cadmiu se acoperă electrolitic fierul pentru a-l proteja contra coroziunii (cadmiere). Cadmiul mai este întrebuințat pentru confecționarea de piese de motoare cu viteză foarte mare, ca cele de automobile și avioane; de asemenea folosește pentru siguranțe electrice ușor fuzibile, instrumente de precizie etc. Cadmiul de mare puritate este întrebuințat la confecționarea acumulatorilor electrice alcaline și pentru elemente galvanice normale, tip Weston.

Având mare afinitate față de neutroni, cadmiul se folosește în reactoare nucleare, sub formă de bare, ca regulator al vitezei reacțiilor în-lănțuite.

COMBINAȚIILE CADMIULUI

În combinațiile sale, cadmiul are totdeauna numărul de oxidare +2. Sărurile de cadmiu în soluții dau ioni de cadmiu Cd^{2+} , incolori.

Sărurile de cadmiu în soluții diluate sînt astrigente, iar în soluții concentrate sînt caustice. Tind să formeze săruri complexe, mai ales cu halogenii.

Ionii de cadmiu, Cd^{2+} , pot forma complecși și cu molecule neutre, ca de exemplu cu amoniac, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, și cu derivații organici ai acestuia. Pe formarea unor asemenea combinații complexe se bazează solubilizarea unor combinații ale cadmiului. Sărurile de cadmiu sînt toxice.

Oxidul de cadmiu, CdO , se obține prin arderea metalului în aer sau prin piroliza carbonatului sau azotatului de cadmiu. Este de culoare verde-gălbui pînă la brună-neagră. Încălzit peste 700°C începe să sublimeze, iar la o încălzire mai puternică scindează oxigen. De aceea poate fi redus cu ușurință la cald (cu hidrogen la $270-300^\circ\text{C}$, cu carbon sau oxid de carbon de la circa 700°C).

Hidroxidul de cadmiu, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, rezultă sub formă de precipitat alb la tratarea unor soluții de săruri de cadmiu cu hidroxid alcalin. Nu se dizolvă în exces de hidroxid alcalin, dar se dizolvă în amoniac.

Sulfura de cadmiu, CdS , rezultă la introducerea hidrogenului sulfurat în soluția unei sări de cadmiu, sub forma unui precipitat de culoare galbenă. Este insolubilă în acid clorhidric diluat, dar solubilă în acidul

azotic și acidul sulfuric diluați la cald, cum și în acizi concentrați. Este folosită ca pigment galben (*galben de cadmiu*) pentru vopsele.

Clorura de cadmiu, CdCl_2 , se obține în stare anhidră prin încălzirea cadmiului sau oxidului de cadmiu în curent de clor. Este solubilă în apă; din soluții apoase poate cristaliza ca hidrați cu $1-4\text{H}_2\text{O}$. Cu cloruri de metale alcaline formează cloruri complexe, mai ales de tipul $\text{M}^I[\text{CdX}_3]$. Se cunosc însă cloruri complexe și de tipul $\text{M}_2^I[\text{CdX}_4]$ și $\text{M}_4^I[\text{CdX}_6]$.

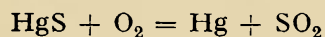
MERCURUL, Hg

Mercurul este cunoscut din antichitate sub numele de *hydrargirum*, care înseamnă argint curgător; i se mai spune *argint viu*.

Răspîndire în natură. Mercurul se găsește câteodată în stare nativă printre crăpăturile mineralelor de mercur. În stare combinată există mai ales ca *cinabru* (sulfură de mercur, HgS), mai rar ca clorură sau iodură mercurică.

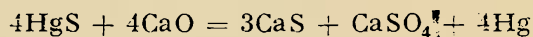
Cele mai importante mine de cinabru se găsesc în Spania (Almaden), exploatate încă din timpul romanilor, apoi în Italia, U.R.S.S., California, Mexic etc. La noi în țară cinabru se găsește în Transilvania (Valea Dosului).

Preparare. Metoda clasică pentru prepararea mercurului constă în uscarea și prăjirea minereului de cinabru în cuptor, în prezența aerului:

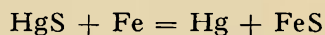


urmată de răcirea vaporilor de mercur în condensatoare de gresie răcite cu apă (fig. 213).

O parte din mercur se condensează în stare lichidă. Uneori restul se trece în apă acidulată unde se aduce și praf de minereu; se formează o emulsie, care se amestecă apoi fie cu var:



fie cu strunjitură de fier:



Mercurul brut este apoi supus purificării pentru îndepărtarea atât a impurităților mecanice antrenate (praf etc.), cât și a elementelor străine amestecate.

Mercurul pur se obține prin distilare în vid sau prin agitare cu o soluție azotică de azotat mercuric.

Proprietăți fizice. Mercurul este alb strălucitor ca argintul. El este singurul metal lichid la temperatura

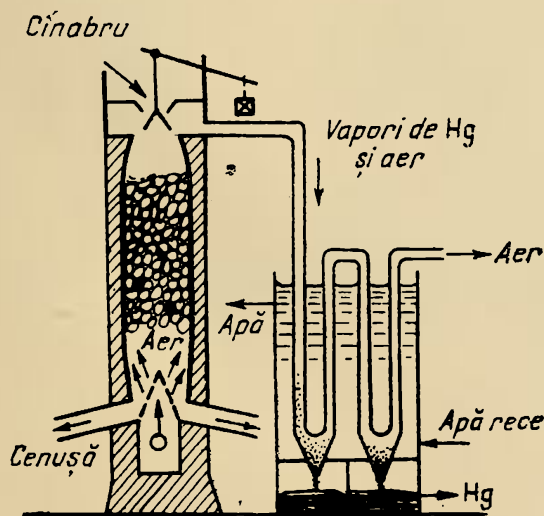


Fig. 213. Cuptor pentru obținerea mercurului din cinabru.

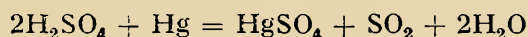
obișnuită. Coeficientul de dilatare termică a mercurului este foarte mare (între 0 și 100°C este aproape proporțional cu acela al gazelor).

În stare pură, mercurul se rostogolește pe hîrtia albă fără să lase urme. El este foarte greu. Conductibilitatea termică a mercurului este redusă (la 0°C, este de 2,2 % din aceea a argintului), ca și conductibilitatea electrică (la 0°C, este 1,58 % din aceea a argintului). Mercurul emite vapori la orice temperatură, așa încît aerul din locurile unde se lucrează cu mercur este încărcat cu vapori de mercur.

Proprietăți chimice. Mercurul are tensiunea de polarizare puțin mai mare decît a argintului; deci poate fi considerat ca făcînd parte dintre metalele prețioase. Nu se oxidează în aer la temperatura obișnuită; în aer umed se oxidează încet, acoperindu-se cu o peliculă subțire de oxid mercurios, Hg_2O , care se dizolvă în parte în metal, făcîndu-l să adere la pereții sticlei. Încălzit la 350°C, el se oxidează repede, formînd oxid mercuric, HgO , roșu.

La temperatura obișnuită, mercurul este atacat puternic de clor, cu care formează cloruri. De asemenea reacționează cu sulful, cînd acesta este în pulbere fină.

Mercurul nu reacționează cu acidul clorhidric sau acidul sulfuric diluați. Acidul sulfuric concentrat atacă mercurul la cald, formînd sulfat mercuric, HgSO_4 , și bioxid de sulf:



Similar se comportă și acidul azotic. După cum mercurul sau acidul este în exces, se formează sărurile de Hg(I) sau de Hg(II).

Mercurul fiind așezat după hidrogen în seria tensiunilor electrochimice, el este precipitat din soluția sărurilor sale de majoritatea metalelor, chiar de cupru.

Proprietăți biologice. Mercurul lichid este otrăvitor, însă în mai mică măsură decît sărurile sale, deoarece el se absoarbe greu în organism. Sărurile de mercur, în schimb, sînt foarte otrăvitoare și provoacă repede moartea. Vaporii de mercur dau loc la otrăviri cronice, care se manifestă la început printr-o durere puternică de cap, salivatie abundentă, gust metalic în gură și tremurături nervoase.

Întrebuințări. Mercurul este întrebuințat la extragerea aurului și argintului, la termometre, barometre, manometre, trompe, pompe de vid înaintat etc., la prepararea unor alifii medicinale (pentru boli de piele), la prepararea fulminatului de mercur (amorsă pentru explozivi), a cinabrului (pigment roșu), în lămpile redresoare de curent electric, în lămpile pentru raze ultraviolete, la amalgame și la prepararea combinațiilor de mercur.

Mercurul coloidal este întrebuințat în medicină, pentru injecții, deoarece chiar în diluții mari are acțiune bactericidă și este mai puțin toxic decît toate sărurile de mercur solubile.

Amalgame. Mercurul formează amalgame cu sodiul, potasiul, argintul, aurul, cum și cu zincul, cadmiul, staniul, plumbul etc. (dar nu cu fierul,

cobaltul, nichelul și manganul. Amalgamele se obțin prin frecarea metalului cu mercur sau pe cale electrolitică. Amalgamele, la temperatură obișnuită, sînt de obicei lichide sau păstoase (proprietate folosită în stomatologie pentru modelarea plombelor). Încălzite în vid, distilă mercurul și rămîne metalul curat. Așa se pot auri sau arginta unele obiecte. Amalgamul de sodiu este mult întrebuințat ca reductor. În elementele galvanice se folosesc plăci de zinc amalgamate.

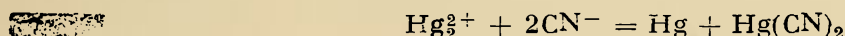
COMBINAȚIILE MERCURULUI

Spre deosebire de zinc și cadmiu, mercurul formează două tipuri de combinații : cele derivate de la mercurul (I), adică *mercuroase*, Hg_2X_2 , și cele derivate de la mercurul (II), adică *mercurice*, HgX_2 .

În combinațiile mercuroase, mercurul este monovalent ; din punct de vedere electrochimic însă, formal este bivalent, deoarece într-o moleculă, doi atomi de mercur sînt legați între ei, corespunzător formulei $\text{X}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{X}$, adică Hg_2X_2 . Ionii din soluții nu sînt deci ioni simpli Hg^+ , ci ioni dubli Hg_2^{2+} . Existența lor a fost evidențiată pe diferite căi.

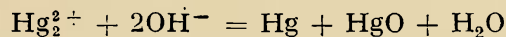
Combinațiile mercurului (II) sînt cele mai stabile. Combinațiile mercurului (I) se descompun sub influența luminii, în mercur și compuși de mercur (II).

Între combinațiile mercurice și cele mercuroase se stabilește ușor un echilibru. Orice reactiv care reduce mai mult activitatea Hg_2^{2+} (de exemplu prin precipitare) decît activitatea Hg_2^{2+} va cauza disproporționarea Hg_2^{2+} . Astfel, existența cianurii de mercur (I) este condiționată de disocierea foarte redusă a $\text{Hg}(\text{CN})_2$, din care cauză echilibrul :



este deplasat spre dreapta.

Tot așa, adăugarea de ioni OH^- la o soluție de Hg_2^{2+} duce la formarea unui precipitat de mercur și oxid de mercur (II) :



deci deplasarea echilibrului spre dreapta :

Sărurile de mercur (I) solubile se obțin prin agitarea soluțiilor apoase ale sărurilor de mercur (II) cu mercur metalic sau prin tratarea carbonatului mercuros cu acizii respectivi ; cele greu solubile se obțin din combinații solubile, prin precipitare. În general, combinațiile de mercur (I) sînt greu solubile. Cele solubile (azotatul, cloratul și percloratul), în soluție apoasă hidrolizează slab, din care cauză soluțiile au caracter acid. Combinațiile de mercur (I) au acțiune reducătoare. Au o slabă tendință de a forma combinații complexe.

Sărurile de mercur (II) ale acizilor tari sînt incolore, ele tind însă să formeze săruri bazice insolubile care sînt de obicei colorate galben-porto-

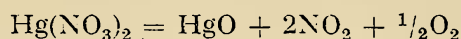
caliu. Sărurile de mercur (II) solubile (azotatul, percloratul. etc.) în soluție apoasă hidrolizează; soluțiile au caracter acid, care este mai accentuat decât în cazul sărurilor de mercur (I). La combinațiile care disociază numai în mică măsură, ca de exemplu clorura, bromura cianura, hidroliza este foarte slabă sau nu se produce.

Spre deosebire de ionii Hg_2^{2+} , ionii Hg^{2+} au tendința accentuată să formeze ioni complecși, în care metalul are valența coordinativă 4. (Ionii Hg^{2+} nu există decât în soluțiile sărurilor oxoacizilor).

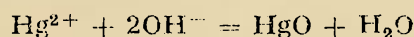
Se cunoaște și un număr mare de compuși organici ai mercurului.

COMBINAȚIILE MERCURULUI CU OXIGENUL

Oxidul de mercur (II) sau *oxidul mercuric*, HgO , se prepară încălzind azotatul de mercur :

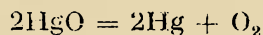


(în acest caz, oxidul obținut este roșu), sau tratând o soluție de clorură mercurică sau de azotat mercuric cu un hidroxid alcalin :



(oxidul obținut în acest caz este galben). Atât oxidul galben, cât și cel roșu sînt identici, deosebindu-se prin mărimea particulelor.

Oxidul de mercur încălzit peste 500°C se descompune în oxigen și mercur :



Oxidul mercuric se întrebuințează în industria ceramică pentru colorarea porțelanului; uneori se adaugă în compoziția vopselelor pentru vapoare, pe partea contactului cu apa (oxidul mercuric, cu clorura de sodiu din apa mării formează clorura mercurică, HgCl_2 , substanță otrăvitoare care împiedică micile animale marine să se lipească de fundul vaselor).

SĂRURILE DE MERCUR

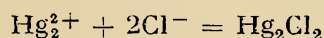
SĂRURILE DE MERCUR (I)

Dintre sărurile mercurului (I) se menționează ca mai importante : clorura, azotatul și sulfatul.

Clorura de mercur (I) sau *clorura mercurioasă*, Hg_2Cl_2 , numită și *calomel*, se poate obține prin încălzirea unui amestec de clorură mercurică cu mercur metalic :

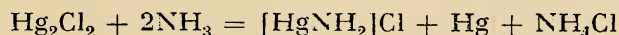


sau tratînd soluția unei sări de mercur (I), de exemplu azotatul, cu acid clorhidric diluat :



Este o masă cristalizată, albă, greu solubilă în apă. La lumină se înneogrește din cauza descompunerii ei parțiale în clorură mercurică și mercur

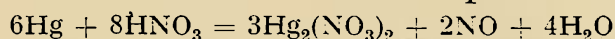
metalic. La 383°C sublimează. Tratată cu amoniac, se colorează în negru din cauza formării mercurului metalic în amestec cu clorura amido-mercurică :



De aci vine și numele de calomel (în lb. greacă : *calos melos* = negru frumos).

Clorura mercurioasă este întrebuințată în medicină ca purgativ, în industrie la colorarea porțelanului cu culori aurii etc.

Azotatul de mercur (I) sau *azotatul mercurios*, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, se poate obține prin acțiunea acidului azotic diluat asupra unui exces de mercur :



În această reacție, mercurul formează întâi un oxid, care reacționează apoi cu acidul azotic.

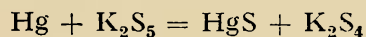
Azotatul mercurios cristalizează în cristale prismatice incolore, ușor solubile în apă ; soluția are reacție acidă din cauza hidrolizei. La o diluție mare se separă săruri bazice, de exemplu $\text{Hg}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)$. Soluțiile de azotat mercurios sînt reducătoare. Ele se păstrează peste mercur pentru a împiedica oxidarea lor de către oxigenul din aer.

Sulfatul de mercur (I) sau *sulfatul mercurios*, Hg_2SO_4 , se prepară trăind azotatul mercurios cu acid sulfuric diluat sau încălzind mercur cu acid sulfuric concentrat. Este o substanță cristalizată în prisme monoclinice incolore, greu solubile în apă ; în soluție apoasă trece cu timpul în săruri bazice de culoare gălbuie.

Sulfatul mercurios este folosit în industrie drept catalizator la oxidarea naftalinei în acid ftalic.

SĂRURILE DE MERCUR (II)

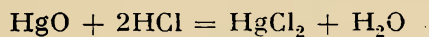
Sulfura de mercur (II) sau *sulfura mercurică*, HgS , se găsește răspîdită în natură sub formă de *cinabru*, cristale hexagonale de culoare roșie sau agregate de culoare închisă. Se poate prepara prin încălzirea mercurului cu pentasulfură de potasiu :



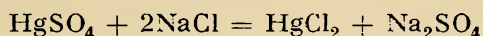
În afară de modificăția roșie se mai cunoaște o modificare neagră a sulfurii de mercur, alcătuită din mici cristale tetraedrice. Aceasta poate fi obținută prin tratarea mercurului cu sulf topit sau în pulbere fină (procedee industriale) sau prin precipitarea mercurului, din soluția unei sări, cu hidrogen sulfurat (în laborator).

Sulfura de mercur este puțin solubilă în apă și nu reacționează cu acizi concentrați. Modificăția roșie este mult folosită ca pigment (*roșu de cinabru* sau *roșu de China*).

Clorura de mercur (II) sau *clorura mercurică*, HgCl_2 , numită și *sublimat corosiv*, se poate prepara prin tratarea oxidului mercuric cu acid clorhidric :



sau încălzind un amestec de sulfat mercuric și clorură de sodiu :



Clorura mercurică cristalizează în prisme rombice, albe, lucioase. Încălzită peste 300°C sublimează. Ea se dizolvă în apă, alcool, eter, benzen etc. În apă, este puțin ionizată.

Compusul are caracter covalent ; cea mai mare parte din clorura mercurică se găsește sub forma unui neelectrolit $[\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Cl}]$. De asemenea manifestă o slabă asociere moleculară (unele molecule sînt dimere sau chiar trimere).

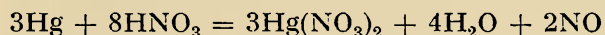
Cu alte cloruri, clorura mercurică formează combinații duble sau săruri complexe ; cele mai cunoscute sînt de tipul $\text{M}^1[\text{HgCl}_3]$ și $\text{M}_2^1[\text{HgCl}_4]$. Prin formarea unor asemenea complecși se explică creșterea solubilității clorurii mercurice în apă dacă se adaugă acid clorhidric, clorură de amoniu sau alte cloruri.

Clorura mercurică este o otravă puternică ; în cantitate de 0,2—0,4 g poate să omoare un om. (Drept antidot se folosește albușul de ou, deoarece coagulează cu clorura mercurică).

Pentru a se păstra mai mult timp nealterată și pentru a înlesni solubilitatea în apă, clorura mercurică se prepară în pastile cu un exces de clorură de sodiu. În această formă este întrebuințată în medicină ca dezinfectant și antiseptic extern. (Sublimatul se colorează anume în roșu, pentru a fi recunoscut.)

Clorura mercurică mai este întrebuințată pentru impregnarea contra putrezirii a traverselor de cale ferată și a stîlpilor de telegraf, la conservarea preparatelor anatomice și a pieilor, la fabricarea unor săpunuri medicinale (antiseptice), ca fungicid în agricultură, drept catalizator în chimia organică, ca reactiv de laborator etc.

Azotatul de mercur (II) sau *azotatul mercuric*, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, rezultă din tratarea mercurului cu un exces de acid azotic :



Formează cristale incolor, solubile în apă ; în soluție hidrolizează acid. De aceea se păstrează numai în prezență de exces de acid azotic.

Azotatul mercuric este materia primă din care se prepară cele mai multe combinații ale mercurului. Astfel, cu cianuri alcaline formează *cianura mercurică*, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, o substanță cristalină, incoloră, solubilă în apă ; este extrem de toxică. Ea formează ușor cianuri complexe, de exemplu $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_4]$.

Sulfatul de mercur (II) sau *sulfatul mercuric*, HgSO_4 , se obține prin tratarea mercurului sau a oxidului mercuric cu acid sulfuric. Este o substanță albă, solubilă în apă, din care cristalizează sub formă de hidrați. În cantitate mare de apă formează un sulfat mercuric bazic cu compoziția $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$, de culoare galbenă.

Sulfatul mercuric este folosit în industria chimică drept catalizator pentru prepararea acetaldehidei din acetilenă și apă.

LANTANIDE

În sensul riguros al cuvîntului, prin lantanide ar trebui înțelese elementele de tranziție ai căror atomi au orbitali $4f$ parțial ocupați cu electroni. Această definiție exclude deci, *lantantul*, elementul 57, ai cărei atomi nu au electroni $4f$, și *lutetiul*, elementul 71, ai cărei atomi au nivelul $4f$ completat cu 14 electroni. Cum însă lantanul, ca și lutetiul, se aseamănă foarte mult din punct de vedere chimic cu celelalte 13 elemente (Ce—Yb), ele au fost considerate de asemenea ca făcînd parte din această serie de elemente. De aceea se recomandă numele de „*seria lantanului*” pentru elementele 57—71 (La—Lu inclusiv) și numele de „*lantanide*” (sau „*lantanone*”) pentru elementele 58—71 (Ce—Lu inclusiv).

Mai persistă și denumirea de „*pămînturi rare*” dată acestor elemente, denumire improprie ținînd seamă că aceste elemente nu sînt „pămînturi”, ci metale, și nici nu sînt atît de „rare”. Tot pămînt rar mai este considerat

Caracteristicile elementelor

Caracteristici	Lantan La	Ceriu Ce	Praseodim Pr	Neodim Nd	Prometiu Pm	Samariu Sm
Numărul atomic	57	58	59	60	61	62
Configurația electronică exterioară	$5d^1 4f^0 6s^2$	$4f^2 5d^0 6s^2$	$4f^3 5d^0 6s^2$	$4f^4 5d^0 6s^2$	$4f^5 5d^0 6s^2$	$4f^6 5d^0 6s^2$
Masa atomică	138,91	140,12	140,91	144,24	[147]	150,35
Densitatea (s), g/cm ³	6,17	6,67	6,77	7,00	7,0	7,54
Punctul de topire, °C	920	795	935	1 024	[1027]	1 072
Punctul de fierbere °C	3 470	3 468	3 127	3 027	—	1 900
Potențialul de ionizare, eV	5,61	6,91	5,76	6,31	—	5,6
Electronegativitatea (Pauling)	1,1	1,1	1,1	1,2	—	1,2
Raza de covalență, Å	1,69	1,65	1,65	1,64	—	1,66
Raza ionică (pt. X^{3+}), Å	1,15	1,11	1,09	1,08	1,06	1,04

și ytriu, primul element din grupa a III-a secundară, a cărui chimie este foarte asemănătoare cu aceea a pământurilor rare și care în natură se găsește împreună cu acestea. Și scandiul, omologul lantanului, este de multe ori inclus printre pământurile rare, deși are proprietăți chimice diferite de ale lantanului. De aceea se permite utilizarea denumirii de „metale ale pământurilor rare” pentru scandiu, ytriu și elementele 57—71.

Studierea împreună a lantanidelor ca o grupă aparte este condiționată de structura electronică caracteristică a atomilor lor. Spre deosebire de celelalte elemente de tranziție, la atomii lantanidelor electronul distinctiv se așază în stratul antepenultim, și anume ocupă orbitali $4f$, stratul electronic exterior avînd doi electroni $6s$. Atomii unor lantanide (și anume de gadoliniu, Gd, și lutetiu, Lu) conțin, ca și atomul de lantan, un electron $5d$ (fig. 214 și tabela 55).

Toate lantanidele formează ioni M^{3+} (ca și scandiul și ytriu); unele din ele pot forma și ioni M^{2+} și M^{4+} . Lutetiu și gadoliniu formează numai ioni M^{3+} , îndepărtarea a trei electroni ducînd la configurație de gaz rar (v. tabela 56). Majoritatea ionilor bi- și tetrapozitivi sînt formați de acele elemente care cedînd doi, respectiv patru electroni ating configurații f^0 , f^7 și f^{14} (nivele neocupate, semicupate sau ocupate în întregime). Astfel, ceriu și terbiu dobîndesc configurațiile f^0 și f^7 trecînd în stări de oxidare $+4$; europiu și yterbiu au configurații f^7 și f^{14} în stări de oxidare $+2$.

Existența citorva configurații care nu pot fi explicate în lumina celor arătate dește însă că tendința de a trece în configurații f^0 , f^7 , f^{14} , stări de stabilitate electronică, este numai unul dintre factorii în determinarea stabilității stărilor de oxidare și că există și alți factori (termodinamici și cinetici) determinanți.

Tabela 55

din grupa lantanidelor

Europiu Eu	Gadolinu Gd	Terbiu Tb	Disprosiu Dy	Holmiu Ho	Erbiu Er	Tuliu Tm	Yterbiu Yb	Lutetiu Lu
63	64	65	66	67	68	69	70	71
$4f^7 5d^0 6s^2$	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^9 5d^0 6s^2$	$4f^{10} 5d^0 6s^2$	$4f^{11} 5d^0 6s^2$	$4f^{12} 5d^0 6s^2$	$4f^{13} 5d^0 6s^2$	$4f^{14} 5d^0 6s^2$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$
151,96	157,25	158,924	162,50	164,93	167,26	168,93	173,04	174,97
5,26	7,89	8,27	8,54	8,80	9,05	9,33	3,98	9,84
826	1 312	1 356	1 407	1 461	1 497	1 547	824	1 652
1 439	3 000	2 800	2 600	2 600	2 900	1 727	1 427	3 327
5,67	6,16	6,74	6,82	—	—	—	6,2	5,0
—	1,1	1,2	—	1,2	1,2	1,2	1,1	1,2
1,85	1,61	1,59	1,59	1,58	1,57	1,56	1,70	1,56
1,12	1,02	1,00	0,99	0,97	0,96	0,95	0,94	0,93
(Eu ²⁺)								

Strîns legate de configurația electronică a atomilor sînt proprietățile magnetice și optice ale lantanidelor. Ele sînt diferite de cele ale elementelor de tranziție din grupele secundare. Aceste diferențe își găsesc explicația

Structurile electronice exterioare ale

Element	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm
Atom	$5d6s^2$	$4f^26s^2$	$4f^36s^2$	$4f^46s^2$	$4f^56s^2$	$4f^66s^2$
M^{2+}	—	—	—	$4f^4$	—	$4f^6$
M^{3+}	[Xe]	$4f$	$4f^2$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$
M^{4+}	—	[Xe]	$4f$	$4f^2$	—	—

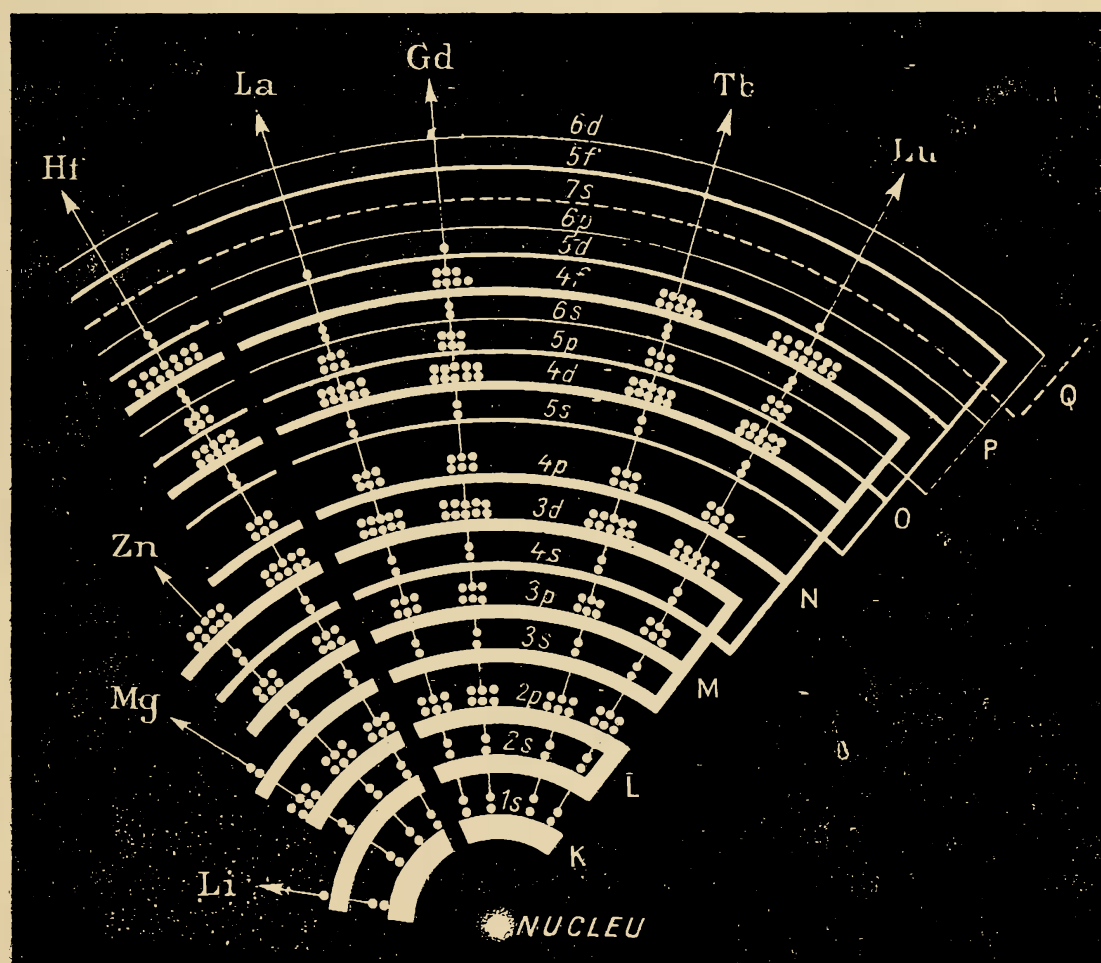


Fig. 214. Nivelele de energie la unele lantanide în comparație cu alte elemente.

în așezarea electronilor de care depind aceste proprietăți, în orbitalii $4f$, care sînt oarecum ecranate de la interacțiunile cu forțe exterioare.

Cu excepția lantanului (III) și lutețiului (III), care sînt diamagnetici, toți ioni tripozitivi de lantanide sînt puternic paramagnetici. Diamagnetici sînt și ionii Ce^{4+} și Yb^{2+} , pe cînd Tb^{4+} și Eu^{2+} sînt puternic paramagnetici (ca și Gd^{3+}).

Tabela 56

atomilor și ionilor lantanidelor

Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$4f^7 6s^2$	$4f^7 5d 6s^2$	$4f^9 6s^2$	$4f^{10} 6s^2$	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14} 5d 6s^2$
$4f^7$	—	—	—	—	—	$4f^{13}$	$4f^{14}$	—
$4f^6$	$4f^7$	$4f^8$	$4f^9$	$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{12}$	$4f^{13}$	$4f^{14}$
—	—	$4f^7$	$4f^8$	—	—	—	—	—

Momentele magnetice pot fi stabilite fie din susceptibilitățile magnetice ale ionilor fie calculate după numărul de electroni necuplați din ioni, ținînd seamă că momentul magnetic total este rezultanta momentelor orbitale și momentelor de spin ale electronilor necuplați din învelișul electronic al ionului respectiv. De aceea, de exemplu, susceptibilitatea paramagnetică a Pr^{3+} coincide cu aceea a Ce^{3+} .

Majoritatea ionilor tripozitivi de lantanide sînt colorați atît în c (c) ; cristalini, cît și în soluțiile apoase ale sărurilor lor ; sînt incolori La^{3+} , Ce^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+} și Lu^{3+} . Culoarea este o manifestare a absorbției de lumină și poate fi descrisă prin spectre de absorbție. Lantanul și lutețiul nu au benzi de absorbție în nici o regiune a spectrului. Spectrele de absorbție ale celorlalți ioni M^{3+} de lantanide sînt caracterizate, în cazul ionilor colorați, prin benzi de absorbție în vizibil (de ex. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+}), iar în cazul ionilor incolori, prin benzi de absorbție în ultraviolet (Gd^{3+}) sau infraroșu (Yb^{3+}).

Benzile de absorbție ale ionilor M^{3+} de lantanide sînt atribuite virtual unor tranziții electronice în nivelul $4f$ incomplet (denumite tranziții $f-f$).

Contractia lantanidelor constă într-o descreștere semnificativă și continuă a dimensiunilor atomilor și ionilor pe măsură ce crește numărul atomic. Deci, dintre lantanide, lantanul are raza cea mai mare, iar lutețiul, raza cea mai mică.

Cauza contractiei lantanidelor este aceeași ca la contractia, mai puțin accentuată, întîlnită la elementele de tranziție din grupele secundare, și anume ecranarea imperfectă a unui electron de către ceilalți electroni din același nivel. În seria lantanidelor, sarcina nucleară și numărul de electroni $4f$ crește uniform de la un element la următorul. Ecranarea unui electron $4f$ de alți electroni nefiind perfectă, la fiecare creștere a numărului atomic atracția efectivă a sarcinii nucleare asupra fiecărui electron $4f$ se intensifică, ceea ce duce la o micșorare a dimensiunii întregului nivel f^n . Acumularea acestor contracții succesive formează contractia totală a lantanidelor.

Trebuie menționat că, deși continuă, contracția lantanidelor nu este uniformă. De exemplu ea este mai mare cînd se trece de la lantan la ceriu. De aceea, cînd sînt consecințe ale dimensiunii ionice, unele proprietăți ale lantanidelor manifestă abateri de la regularitate.

Răspîndire în natură. Deși numite și metale ale pămînturilor rare, lantanidele nu pot fi considerate elemente rare. Astfel, tuliul, care este cel mai puțin abundent dintre lantanide în litosferă, este practic la fel de comun ca și Bi și mai abundent decît As, Cd sau Hg, elemente care nu sînt considerate rare.

Dintre țările care au zăcăminte de pămînturi rare se citează Norvegia, Suedia, U.R.S.S. India, S.U.A.

Cel mai important mineral al lantanidelor este *monazitul*, care se prezintă ca un nisip greu, de culoare închisă. El este în principiu un amestec de ortofosfați de lantanide, în special de La, Ce, Pr și Nd, care conține cantități mari de toriu. Cu toate că, de obicei, în minerale sînt prezente mai mult sau mai puțin toate pămînturile rare, există minerale în care predomină o grupă din aceste elemente. De exemplu, *gadolinitul* (sau *yterbitul*) conține predominant lantanidele din grupa ytriului, iar *ceritul* conține predominant lantanidele din grupa ceriului.

Preparare. În industrie, materia primă pentru obținerea lantanidelor o reprezintă nisipul monazitic. Inițial el a fost prelucrat în scopul obținerii toriului, lantanidele fiind produse secundare. Astăzi, ca urmare a cerințelor industriei, lantanidele au devenit produsul principal al prelucrării monazitului. Uneori, prelucrarea monazitului nu merge însă pînă la obținerea lantanidelor pure, ci numai pînă la obținerea unor amestecuri de compuși ai lor, care sînt folosite ca atare.

Monazitul conține 10—12% toriu (probabil ca silicat), împreună cu mici cantități de zirconiu (ca silicat), fier și titan (ca ilmenit). În scopul îndepărtării acestora, minereurile monazitice sînt tratate întîi cu acid sulfuric concentrat la cald și apoi cu apă rece; rezultă un amestec de sulfați care se poate separa de partea insolubilă (silice, zirconiu etc.). Toriul se îndepărtează prin precipitare, sub formă de pirofosfat. Lantanidele tripozitive rămase sînt tratate apoi fie cu acid oxalic (cînd precipită ca oxalați) fie cu sulfat de sodiu (cînd rezultă sulfați dubli de sodiu și de lantanide din grupa ceriului, care sînt insolubili în soluția de sulfat de sodiu, și sulfați dubli de sodiu și de lantanide din grupa ytriului, care sînt solubili).

Separarea acestor săruri duble ale lantanidelor este o problemă foarte complicată, deoarece sînt izomorfe și se separă foarte greu. Dintre metodele de separare cunoscute, cea mai folosită astăzi este tratarea cu schimbători de ioni.

În ultimii ani toate lantanidele au fost obținute în stare de înaltă puritate prin reducerea cu calciu la temperaturi ridicate a triclorurilor sau a trifluorurilor lor.

Proprietăți. Lantanidele sînt metale albe cu luciu argintiu, cu puncte de topire între 826°C (europiu) și 1 547°C (taliu).

Lantanidele sînt elemente puternic electropozitive; după potențialul de ionizare, ele se situează după metalele alcalino-pămîntoase.

La aer se oxidează încet ; ard însă în oxigen și descompun apa la rece cu eliberare de hidrogen. Cu hidrogenul se combină la 250°C formînd hidruri $M^I H_2$ și $M^{III} H_3$ stabile, asemănătoare cu cele ale metalelor alcalino-pămîntoase. Cu azotul formează nitruri. De asemenea se combină cu C, Si, P, S, halogeni și alte nemetale la temperaturi ridicate.

Toate lantanidele formează oxizi M_2O_3 care se aseamănă cu oxizii elementelor din grupa a II-a principală. Ei absorb CO_2 și H_2O din aer, formînd carbonați, respectiv hidroxizi.

Hidroxizii lantanidelor, $M^{III}(OH)_3$, sînt compuși definiți cu structură hexagonală și nu oxizi hidratați. Ei sînt greu solubili. Se obțin sub formă de precipitate gelatinoase la tratarea unor soluții apoase de săruri de lantanide cu amoniac sau hidroxizi alcalini. Au caracter bazic ; bazicitatea lor descrește cu creșterea numărului atomic, ceea ce se explică prin descreșterea razei ionice (contractia lantanidelor).

Halogenurile lantanidelor se prepară de obicei prin calcinarea oxizilor cu o halogenură de amoniu. Fluorurile sînt deosebit de insolubile ; clorurile sînt solubile în apă, din care pot fi cristalizate sub formă de hidrați. Întrucît nu pot fi trecute în stare anhidră prin încălzirea hidraților, din cauza eliminării HCl la încălzire, clorurile anhidre se prepară prin încălzirea oxizilor cu NH_4Cl la circa 300°C.

Se cunosc și numeroase săruri ale oxoacizilor cu lantanidele, ca de exemplu sulfați, perclorați, azotați, bromati.

Lantanidele formează și săruri duble, din care mai importante sînt : azotații dubli și sulfații dubli, ca de exemplu $2M(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$; $M(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$ sau $M_2(SO_4)_3 \cdot 3Na_2SO_4 \cdot 12H_2O$.

După solubilități, sulfații dubli se pot împărți în două grupe: *grupa ceriului* (La-Eu), care cuprinde sulfați puțin solubili în Na_2SO_4 , și *grupa ytriului* (Gd-Lu), care cuprinde sulfați cu solubilitate apreciabilă în Na_2SO_4 . Această proprietate a permis separarea întregii serii de lantanide în două grupe mai mici.

Lantanidele formează și combinații complexe.

Întrebuințări. Aliajul de ceriu, lantan și fier („*metalul mixt*“) avînd proprietăți piroforice este folosit la prepararea pietrelor de brichete (prin frecare sau lovire se desprind bucățele de metal mixt, care în aer se aprind de la sine cu dezvoltare de lumină și căldură). El mai este întrebuințat ca adaos în aliaje ușoare.

În timpul ultimului război mondial s-au folosit pentru fabricarea motoarelor de aviație aliaje de magneziu cu ceriu, acestea fiind ușoare și rezistente la temperaturi ridicate.

Oxidul de ceriu împreună cu oxidul de toriu se folosește la fabricarea sticlelor care devin incandescente în lămpile tip Auer (cu vapori de petrol). De asemenea se folosește oxid de ceriu, în adaos de 2—4%, în compoziția sticlelor care absorb razele ultraviolete.

Combinații de ceriu, neodim și praseodim folosesc la colorarea unor sticle speciale colorate, datorită absorbției selective a unor lungimi de undă

a luminii, la colorarea emailurilor și porțelanurilor, cum și la fabricarea sintetică a pietrelor prețioase. Fluorurile lantanidelor sînt utilizate pentru electrozii lămpilor cu arc electric, cărora le conferă lumina albă intensă (necesară proiecțiilor cinematografice). Oxalații lantanidelor se folosesc în scopuri farmaceutice.

Pentru ecranele de televiziune se folosesc „fosfori” combinați cu lantanide (în special europiu).

Foarte recent s-au introdus catalizatori cu lantanide pentru cracarea produselor petroliere. De asemenea, unele lantanide (în special neodimul) au început să fie întrebuințate pentru pregătirea specială a sticlelor pentru „lasere”.

ACTINIDE

Se înțeleg prin „actinide“ acele elemente de tranziție ai căror atomi au orbitalii $5f$ parțial ocupați cu electroni, practic, elementele 90 (Th) — 103 (Lr), iar prin „seria actiniului“ elementele 89 (Ac) — 103 (Lr)¹⁾.

Structura electronică a atomilor acestor elemente în stare gazoasă manifestă oarecare neregularități în privința ocupării orbitalilor cu electroni. Astfel, deși formal se consideră că ocuparea orbitalilor $5f$ începe de la toriu ($Z = 90$) și se continuă succesiv pînă la lawrenciu ($Z = 103$), s-a stabilit că atomul de toriu nu are electroni $5f$ (el are însă doi electroni $6d$). La protactiniu, existența electronilor $5f$ nu este stabilită cu absolută precizie la toți izotopii lui. Atomul de uraniu conține însă 3 electroni $5f$, iar la atomii elementelor următoare (elementele transuranice) ocuparea cu electroni a orbitalilor $5f$ este cea prevăzută.

Deoarece la atomii lor are loc ocuparea cu electroni a orbitalilor $5f$ actinidele au strînsă similitudine cu lantanidele, actiniul, asemănător lantanului, ocupînd poziția de prototip pentru seria actinidelor. Totuși, deși există importante asemănări între actinide și lantanide, între cele două serii de elemente există și deosebiri sensibile. Aceste diferențieri se datoresc faptului că, în comparație cu electronii $4f$, electronii $5f$ au energii de legătură în atom relativ mai mici și la ei ecranarea efectivă de către electronii înconjurați este mai redusă.

Într-adevăr, la elementele precedente lantanidelor, orbitalii $4f$ au energii relativ mari și se extind spațial în afara nivelelor $6s$ și $5d$, din care cauză nu sînt ocupați cu electroni. În dreptul ceriului și celorlalte lantanide însă, nivelul de energie a orbitalilor $4f$ scade, astfel încît la aceste elemente, orbitalii $4f$ se găsesc în interiorul învelișului de electroni ai atomilor. Ca orbitali interiori (interni), orbitalii $4f$ nu sînt accesibili pentru a participa la formarea legăturilor; de aceea, lantanidele nu formează compuși covalenți sau complecși în care participă orbitali $4f$.

¹⁾ Prin urmare, elementul 104 nu face parte din seria actiniului; el este un element de tranziție care ar trebui să aibă proprietăți similare hafniului.

Și la orbitalii $5f$ se observă o transformare similară din orbitali exteriori în orbitali interiori. Însă, spre deosebire de lantanide, la care micșorarea energiei orbitalilor $4f$ se produce accentuat, la actinide micșorarea energiei orbitalilor $5f$ nu se produce atât de brusc și nici punctul de transformare nu este similar.

La lantanide, începînd cu ceriul, atomii conțin electroni în orbitali $4f$. La actinide însă, la toriu, orbitalul $6d$ este mai stabil decît orbitalul $5f$ din care cauză electronul distinctiv se localizează în orbitalul $6d$, și nu în orbitalul $5f$, al atomului. La protactiniu, mai există dubiu dacă la toți izotopii sînt prezenți electroni $5f$ în atomi. De la uraniu însă, sînt prezenți electroni $5f$ în atomi.

Orbitalii $5f$ au o extindere spațială mai mare față de orbitalii $6s$ și $6p$ decît o au orbitalii $4f$ față de orbitalii $5s$ și $5p$, ceea ce poate cauza o participare, desi în mică măsură, a orbitalilor $5f$ la formarea legăturilor între un element din seria actiniului cu atomul unui alt element. De exemplu, în UF_3 există o mică întrepătrundere a orbitalilor $5f$ ai uraniului cu orbitali ai fluorului. (Aceasta reprezintă o contribuție covalentă la legătura ionică.)

La unele actinide, în special la U, Nb, Pu, Am, energiile orbitalilor $5f$, $6d$, $7s$ și $7p$ sînt comparabile, din care cauză oricare din acești orbitali pot fi implicați în formarea de legături chimice. Aceasta se traduce prin capacitatea unor actinide de a forma complecși. Tot ca urmare a diferențelor foarte mici între nivelele $5f$ și $6d$ se produc de multe ori tranziții de electroni între aceste două nivele, ceea ce explică numărul mare de stări de oxidare observate la unele actinide (tabela 57), cum și imposibilitatea de a preciza

Tabela 57

Stările de oxidare ale actinidelor

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	Lr
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4					
		+5	+5	+5	+5	+5							
			+6	+6	+6	+6							

de multe ori care orbitali sînt implicați în formarea legăturilor sau dacă legătura este covalentă sau ionică.

Stările de oxidare obișnuite ale actinidelor sînt +3 ca și la lantanide, cu care se aseamănă în comportare. Primele elemente din seria actinidelor pot manifesta și stări de oxidare superioare, implicînd la formarea legăturilor, în afara electronilor $7s^2$ și $6d^1$, și un electron din nivelul $5f$.

Astfel, toriul manifestă ca stare de oxidare privilegiată $+4^{1)}$, asemănându-se prin aceasta cu hafniul, după cum protactiniul manifestă starea de oxidare favorizată $+5$, asemănându-se prin aceasta cu tantalul, iar uraniul, starea de oxidare privilegiată $+6$, ca și wolframul. (Din cauza unor asemenea similitudini, toriul, protactiniul și uraniul au fost considerate pînă recent ca făcînd parte din grupele IV, V și VI secundare.) Uraniul, neptuniul, plutoniul și americiul formează o grupă de actinide la care stabilitatea stărilor superioare de oxidare ($+6$) scade, la americiu starea de oxidare mai stabilă fiind $+3$.

Toate actinidele formează cationi, în special de tipul M^{3+} , M^{4+} , MO_2^+ și MO_2^{2+} , corespunzător stărilor de oxidare $+3 \dots +6$, mulți compuși ai aceleiași tip de cationi fiind izomorfi. De multe ori, în soluții pot coexista mai multe specii cationice ale aceluiași element. Astfel la Pu, toate cele patru stări de oxidare pot coexista în cantități apreciabile într-o soluție.

Ca și în cazul lantanidelor, și la atomii actinidelor se constată o micșorare a razei ionice pe măsura creșterii numărului atomic al elementului, adică *contractia actinidelor*. Astfel, pe cînd la actiniu raza ionului Ac^{3+} este 1,11 Å, la americiu, raza ionului Am^{3+} este 0,99 Å. Ca urmare, proprietățile chimice ale lantanidelor și actinidelor în stările de oxidare M^{3+} și M^{4+} sînt asemănătoare, ca și unele proprietăți fizice care depind de raza ionică.

Spectrele de absorbție ale ionilor actinidelor sînt alcătuite, similar celor ale ionilor lantanidelor, din benzi înguste în regiunile vizibil, ultravioletul apropiat și infraroșul apropiat. Aceste benzi, datorite tranzițiilor electronice în nivelele $5f^n$, sînt în general de zece ori mai intense decît benzile lantanidelor.

Proprietățile magnetice ale ionilor actinidelor sînt mult mai greu de interpretat decît cele ale ionilor lantanidelor.

Toate actinidele sînt radioactive.

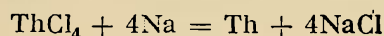
În tabela 58 sînt indicate cîteva caracteristici ale actinidelor.

TORIUL, Th

Toriul se găsește în natură în minerale ale pămînturilor rare, în special în *monazit*. *Torianitul*, ThO_2 , conține în amestec izomorf, bioxid de uraniu, UO_2 . Mai rar se întîlnește silicatul de toriu, *toritul*, $ThSiO_4$.

Însemnate zăcămintele de toriu se găsesc în Brazilia și India.

Extragerea toriului din monazit este complicată. Pentru obținerea toriului se reduce tetraclorura de toriu cu calciu, magneziu sau sodiu metalic :



Metalul astfel preparat nu este însă pur. Obținerea toriului de înaltă puritate se realizează prin descompunerea termică a vaporilor de iodură de toriu pe un filament incandescent.

¹⁾ Prin cedarea a patru electroni (doi electroni $6d$ și doi electroni $7s$) ionul Th^{4+} are configurația de gaz rar, ca și ionul Ac^{3+} , prin aceasta prezentînd analogie cu ionul Ce^{4+} .

Caracteristicile elementelor

Caracteristici	Actiniu Ac	Toriu Th	Protactiniu Pa	Uranu U	Neptuniu Np	Plutoni Pu
Numărul atomic	89	90	91	92	93	94
Configurația elec- tronică exterioară	$6d^{17}s^2$	$6d^{27}s^2$	$5f^{26}d^{17}s^2$	$5f^{36}d^{17}s^2$	$5f^{66}d^{7}s^2$	$5f^{66}d^{7}s^2$
Masa atomică	[227]	232,03	[231]	238,03	[237]	[242]
Densitatea (ρ), g/cm ³		7,14	15,4	19,07	19,05	
Punctul de topire, °C	1 050	1 750	1 230	1 132	637	640
Punctul de fierbere, °C		3 850		3 818		3 235
Electronegativitatea (Pauling)		1,3	1,5	1,7	1,3	
Raza de covalență, Å		1,65		1,42		
Raza ionică (pt. X^{3+}) Å,	1,18	1,14	1,12	1,11	1,09	1,07

Toriul în stare compactă se aseamănă cu platina. Este un metal greu, moale și ductil. În stare fin divizată este piroforic în aer; la 250°C arde în curent de oxigen, formînd bioxidul de toriu, ThO_2 . La temperaturi ridicate (peste 500°C) se combină cu halogenii, sulful și azotul.

Este numai în mică măsură atacat de acizii fluorhidric, azotic și sulfuric diluați, cum și de acizii clorhidric și fosforic concentrați; acidul azotic îl pasivizează.

Toriul este capul unei serii radioactive care se termină cu izotopul ^{208}Pb . Perioada lui de înjumătățire este mai lungă decît a uraniului; prin dezintegrare emite radiații α .

Ca metal, toriul are puține utilizări tehnice. Perspective prezintă folosirea lui în reactoarele nucleare, în vederea obținerii izotopului ^{233}U , care nu apare în natură.

COMBINAȚIILE TORIULUI

În combinațiile sale, toriul are aproape totdeauna numărul de oxidare +4; aceste combinații sînt incolore. Sărurile de toriu hidrolizează la cald; cu săruri de metale mai puternic electropozitive formează săruri duble.

Ca materie primă pentru obținerea combinațiilor de toriu folosește monazitul.

Oxidul de toriu (IV) sau *bioxidul de toriu*, ThO_2 , rezultă prin calcinarea hidroxidului de toriu sau a unor săruri ale oxoacizilor volatili, în special a azotatului de toriu. Este o pulbere albă, cu densitate mare (9,87). Bioxidul de toriu este un oxid exclusiv bazic.

În stare pură, la calcinare, nu emite lumină vie; dobîndește însă această proprietate dacă conține un mic adaos (1%) de pămînt rar, de exemplu de oxid de ceriu. Pe aceasta se bazează folosirea bioxidului de toriu pentru

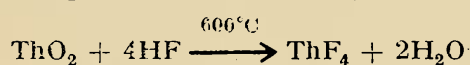
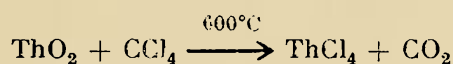
Tabela 58

din grupa actinidelor

Americiu Am	Curium Cm	Berkelium Bk	Californiu Cf	Einsteinium Es	Fermium Fm	Mendeleviu Md	Nobelium No	Lawrenciu Lr
95	96	97	98	99	100	101	102	103
$5f^7 6d^0 7s^2$	$5f^7 6d^1 7s^2$	$5f^7 6d^2 7s^2$	$5f^9 6d^1 7s^2$	$5f^{11} 6d^0 7s^2$	$5f^{12} 6d^0 7s^2$	$5f^{13} 6d^0 7s^2$	$5f^{14} 6d^0 7s^2$	$5f^{14} 6d^1 7s^2$
[243] 11,7	[247]	[247]	[251]	[254]	[253]	[256] *	[254]	[257]
1.06								

sitele lămpilor incandescente și ca adaos în filamente electrice de wolfram, cărora le prelungește durata de existență.

Halogenurile toriului (IV) anhidre se prepară pe cale uscată după reacții de tipul :



Sînt substanțe solide, cristaline și incolore. Cu excepția ThF_4 , sînt solubile în acizi și parțial hidrolizate de apă.

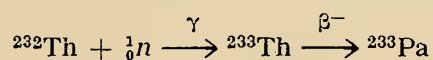
Sărurile toriului (IV) cu oxoacizi minerali tari, ca de exemplu azotatul de toriu, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, sau sulfatul de toriu, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, cristalizează cu cantități variabile de apă de cristalizare. Ele sînt solubile în apă. Din soluțiile apoase ale sărurilor solubile de Th^{4+} se pot separa, prin tratare cu reactivii respectivi, precipitate insolubile de hidroxid, fluorură, iodat, fosfat sau oxalat de toriu.

PROTACTINIUL, Pa

Protactiniul, sub formă de izotopul ^{231}Pa , este unul dintre elementele radioactive mai răspîndite în natură. El face parte din seria radioactivă a actiniului, și anume derivă din izotopul ^{235}U care se găsește în mică proporție în uraniul natural. Concentrația Pa în uraniu este de $1 : 10^7$. Are un timp de înjumătățire de $3,4 \cdot 10^4$ ani. Extragerea lui pe cale chimică este foarte laborioasă și anevoioasă.

Protactiniul se mai poate obține și prin descompunerea termică a pentahalogenurii sale pe filament incandescent, sub vid înaintat.

Pe cale artificială a fost obținut un izotop al protactiniului, ^{233}Pa , prin bombardarea cu neutroni a toriului în reactorul nuclear :



Acest izotop se deosebește de protactiniul natural prin faptul că emite radiații β^- și nu radiații α .

Protactiniul este un metal alb-cenușiu, care nu se oxidează la aer. Dintre combinațiile lui, cele mai stabile sînt cele în care elementul are numărul de oxidare cinci.

Se cunosc numai un număr redus de combinații ale protactiniului. *Pentoxidul de protactiniu*, Pa_2O_5 , obținut prin calcinarea altor compuși în aer, este o substanță solidă, de culoare albă; prin reducere cu hidrogen la $1\,550^\circ\text{C}$ trece în bioxid de protactiniu, PaO_2 , care este de culoare neagră.

Dintre halogenuri se cunosc două fluoruri, PaF_4 și PaF_5 , și tetraclorura, PaCl_4 .

Chimia protactiniului(V) în soluție se aseamănă oarecum cu aceea a niobiului și tantalului. În condiții obișnuite nu se cunosc cationi simpli Pa^{5+} în soluții diluate. Se cunosc însă unii anioni complecși ai protactiniului, de exemplu cu ioni de clorură $[\text{PaOCl}_6]^{3-}$, sau de azotat $[\text{PaO}_2(\text{NO}_3)_4]^{3-}$. Nu este însă bine stabilit dacă ionul *protactinil* este PaO_2^+ , ca și ioniilor altor actinide, sau PaO^{3+} , ca și ionul niobil.

URANIUL, U

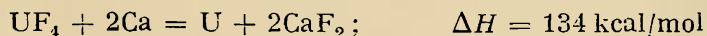
Principalele minereuri care conțin uraniul sînt *pechblenda*, care are un conținut de 40—90% U_3O_8 (restul fiind oxizi de alte metale: fier, toriu, radium, lantanide etc.) și *carnotitul*, $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2 \cdot (\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, un vanadat de uraniu și potasiu. În toate minereurile sale, uraniul este însoțit de radium (în proporția cunoscută de 1 parte radium pentru 3 000 000 părți uraniu).

Zăcămintele bogate în pechblendă sînt la Joachimov în R.S.Cehoslovacă (care au fost folosite și de soții Curie), apoi în Katanga — Congo, Canada; zăcămintele mai sărace se găsesc în Portugalia, Anglia, Norvegia, Suedia.

S-au descoperit și în munții țării noastre zăcămintele de minerale de uraniu.

Extragerea uraniului din minereuri se efectuează după diferite metode, destul de laborioase.

Uraniul de mare puritate, cum este necesar pentru reactorul nuclear, se poate obține prin reducerea tetrafluorurii de uraniu cu magneziu sau calciu metalic:



sau prin reducerea oxizilor sau halogenurilor cu metale electropozitive.

Uraniul este un metal alb-argintiu, foarte greu; nu este prea dur și are calități slab paramagnetice. Prin încălzire devine casant și apoi plastic.

Uraniul este reactiv la temperaturi ridicate. Prin încălzire în aer arde trecînd în oxidul de uraniu, U_3O_8 . Se combină ușor cu halogenii și,

la temperaturi mai ridicate, cu sulful, azotul etc ; de asemenea se combină cu hidrogenul, formînd UH_3 , și cu multe metale.

Uraniul reacționează cu apa formînd bioxid de uraniu, UO_2 , și hidrogen, acesta din urmă reacționînd apoi cu metalul cu formare de hidrură de uraniu.

Cu acidul clorhidric și acidul azotic, uraniul reacționează repede ; cu acidul sulfuric, acidul fosforic și acidul fluorhidric reacția este lentă. Uraniul nu este atacat de hidroxizi alcalini.

Caracteristic pentru uraniu sînt proprietățile sale radioactive. După cum se știe (v., „Radioactivitatea naturală“), uraniul are trei izotopi : ^{238}U (99,274 %), ^{235}U (0,720 %) și ^{234}U (0,006 %). Dintre aceștia, ^{238}U este capul seriei de dezintegrare a radiului, iar ^{235}U este capul seriei de dezintegrare a actiniului. Așa se explică de ce în mineralele de uraniu se găsesc totdeauna și produsele lui de dezintegrare radioactivă. Izotopul ^{235}U este de mare importanță, deoarece el poate fi supus fisiunii nucleare cu neutroni. Izotopul ^{238}U poate fi supus unor reacții cu captură de neutroni (în flux puternic de neutroni) cînd rezultă și plutoniu, ^{239}Pu .

Ca metal, uraniul de înaltă puritate are deosebită importanță, fiind utilizat drept combustibil în reactoare nucleare, cum și pentru prepararea unor elemente transuranice. În amestec cu carbură de uraniu este un bun catalizator pentru sinteza amoniacului.

COMBINAȚIILE URANIULUI

Uraniul formează combinații în care manifestă toate numerele de oxidare de la +2 la +6. În soluții apoase există numai combinații ale uraniului (IV) și (VI), ultimele fiind mai stabile. Ionii U^{4+} manifestă tendința să treacă prin oxidare în ioni de *uranil*, $[\text{UO}_2]^{2+}$, în care uraniul are numărul de oxidare + 6.

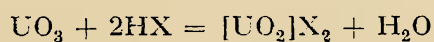
Combinațiile corespunzătoare numerelor inferioare de oxidare ale uraniului sînt puțin stabile și au caracter reducător.

În combinațiile în care uraniul are numărul de oxidare +6, el are proprietăți metalice pronunțate.

Oxizii de uraniu sînt variați, ținînd seamă de multiplicitatea stărilor de oxidare ale uraniului. Mai importanți sînt : bioxidul de uraniu și trioxidul de uraniu.

Bioxidul de uraniu, UO_2 , este de culoare brună-neagră și este insolubil în apă și hidroxizi alcalini. Cu acizii formează săruri de uraniu(IV), UX_4 .

Trioxidul de uraniu, UO_3 , este o pulbere portocalie, higroscopică, care se transformă încet, la aer, în $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; prin încălzire puternică la 700°C trece în U_3O_8 . Trioxidul de uraniu are caracter amfoter. Cu acizi formează săruri de *uranil*, $[\text{UO}_2]\text{X}_2$:



iar cu oxizi bazici formează uranați; toți uranații sînt insolubili în apă.

Octoxidul de triuranu, U_3O_8 , care poate fi considerat și ca oxid dublu de UO_3 și UO_2 (adică $UO_2 \cdot 2UO_3$), este cel mai stabil oxid al uraniului. El se obține prin încălzire la aer a oxizilor de uraniu simpli sau prin calcinarea unor săruri de uraniu. Este o substanță cristalină de culoare verde-neagră care, încălzită la $600^\circ C$, trece în UO_2 . Cu acizii dă un amestec de săruri de uraniu (IV) și de săruri de uranil.

Sărurile de uranil derivă de la radicalul $[UO_2]^{2+}$ și deci pot fi formulate în mod general $[UO_2]X_2$, în care X reprezintă un radical acid monovalent. Sînt substanțe cristaline, solubile în apă, de culoare galbenă cu fluorescență verzuie. Adăugarea de apă oxigenată la o soluție de sare de uranil dă un precipitat galben-deschis cu compoziția aproximativă $UO_4 \cdot 2H_2O$, denumit obișnuit *peroxid de uraniu*. Mai importanți sînt *azotatul de uranil*, $[UO_2](NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, și *acetatul de uranil*, $[UO_2](CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, folosiți în chimia analitică.

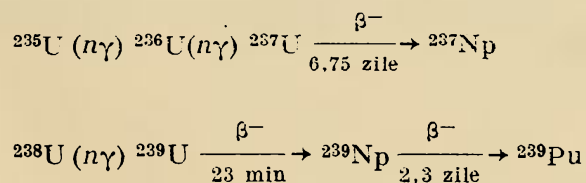
ELEMENTELE TRANSURANICE

Elementele transuranice (Np, Pu și Am) au fost obținute pe cale de sinteză. Chiar dacă neptuniul și plutoniul au fost identificate în natură, ca rezultat al unor reacții nucleare ale uraniului, cantitățile în care se găsesc sînt atît de mici încît extragerea elementelor din minereurile de uraniu nu poate fi luată în considerare.

Toate elementele transuranice sînt nestabile; nu există nici un izotop al acestor elemente care să nu se dezintegreze radioactiv.

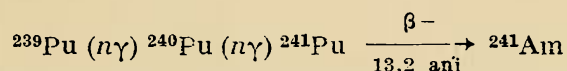
NEPTUNIUL, Np, PLUTONIUL, Pu, și AMERICIUL, Am

Deși se cunosc mai mulți izotopi ai acestor elemente, cei mai importanți izotopi cu viață lungă obținuți în cantități macroscopice sînt: ^{237}Np (timp de înjumătățire $2,20 \cdot 10^6$ ani), ^{239}Pu (timp de înjumătățire 24 360 ani) și ^{241}Am (timp de înjumătățire 458 ani). Atît ^{237}Np cît și ^{239}Pu se obțin în reactoare nucleare, din uraniu, prin bombardarea cu neutroni lenți:



De obicei însă, neptuniul rezultă în cantități atît de mici, încît nu este recuperat. Plutoniul este însă obținut în cantități de ordinul kilogramelor.

Americiul se produce prin iradiere puternică cu neutroni a plutoniului pur :



Extragerea acestor elemente ridică probleme cu privire la izolarea materiei prime ce trebuie supusă reacțiilor nucleare, cât și la îndepărtarea produselor de fisiune formate simultan în cantități comparabile cu cele ale elementelor înseși.

Există diferite metode pentru separarea Np, Pu și Am ; ele se bazează pe proceduri de schimb ionic (folosire de schimbători de ioni), pe reacții de precipitare, pe comportarea ionilor la extragerea cu dizolvanți organici, pe diferențele de stabilitate ale stărilor de oxidare etc.

În stare metalică, Np, Pu și Am sînt preparate, similar uraniului, prin reducerea cu Ca sau Ba a fluorurilor lor la circa 1 200°C.

Neptuniul, plutoniul și americiul sînt metale de culoare cenușie deschisă, cu puncte de topire relativ scăzute ; sînt foarte reactive. Formează diferiți oxizi, dintre care mai importanți sînt bioxizii, care se obțin prin încălzirea în aer a azotaților sau hidroxizilor. Bioxizii de Np, Pu și Am sînt izostructurali cu UO_2 . Ei sînt colorați intens.

Halogenurile de Np, Pu și Am sînt de asemenea izostructurale și similare din punct de vedere chimic cu cele ale uraniului. Cele mai stabile derivă de la metalele în stările de oxidare +3.

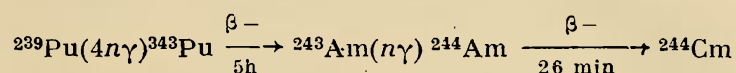
Se mai cunosc și alți compuși de Np, Pu și Am.

Ca și în cazul uraniului, compușii de Np, Pu și Am hidrolizează în soluție apoasă, tendință care crește cu creșterea sarcinii și descreșterea razei ionilor, adică în ordinea $\text{Am} > \text{Pu} > \text{Np} > \text{U}$ și $\text{M}^{4+} > \text{MO}_2^{2+} > \text{M}^{3+} > \text{MO}_2^+$.

În aceeași ordine ca și tendința de hidroliză se manifestă și tendința de a forma complecși.

ELEMENTELE TRANSAMERICIENE

Dintre actinidele care urmează americiului, numai curiul a fost obținut în cantități mai mari. Astfel, izotopul ^{244}Cm , care are timpul de înjumătățire 19 ani, poate fi obținut din plutoniu :



Chiar dacă în principiu ar putea fi izolați în cantități mai mari, berkeleliul, Bk, californiul, Cf, einsteiniul, Es, etc. nu au fost obținuți decît în cantități foarte reduse, deoarece izotopii lor, chiar cu viață lungă, au un timp de înjumătățire foarte mic. Astfel, izotopul cu numărul de masă 256 al elementului 101, mendeleeviul (obținut prin bombardarea einsteiniului

cu particule α cu energie mare) are perioada de înjumătățire 30 min; izotopul cu numărul de masă 244 al elementului 102, nobeliul (obținut prin bombardarea izotopului ^{244}Cm cu ioni $^{13}\text{C}^{4+}$), are timpul de înjumătățire 10—12 min; izotopul elementului 103, lawrenciul (obținut prin bombardarea californiului cu nuclee de bor ^{10}B și ^{11}B) are timpul de înjumătățire 8s.

La curiu și la următoarele elemente transuranice, corespondența între actinide și lantanide devine deosebit de accentuată. Curiul, care are toți orbitalii 5f semiocupați cu electroni, are în seria actiniului poziția pe care o ocupă gadoliniul în seria lantanului. Astfel, ca și gadoliniul, curiul manifestă starea de oxidare +3, deși se cunosc și compuși de Cm(IV), ca de exemplu CmF_4 , pe care gadoliniul nu îl formează. Reacțiile în soluție ale Cm^{3+} se aseamănă cu cele ale ionilor M^{3+} ai actinidelor și lantanidelor. Spectrul CmF_3 se aseamănă cu spectrul GdF_3 . La berkeliu se cunoaște, în afară de starea de oxidare privilegiată, +3, și starea de oxidare +4, ca și la terbiu, analogul lui din seria lantanidelor. Începînd cu californiul, elementele transuranice manifestă însă numai starea de oxidare +3.

Și la denumirile actinidelor s-a căutat să se arate analogii cu lantanide. Astfel, americiul a fost denumit în onoarea Americii, după cum corespondentul lui din seria lantanului, europiul, a fost denumit astfel în onoarea Europei; după cum gadoliniul a fost denumit după cercetătorul care s-a ocupat cu studiul lantanidelor, J. Gadolin, în seria actiniului, elementul 96 a fost numit Curiu, în onoarea soților Curie; berkeliu, denumit după Berkeley, unde a fost obținut pentru prima dată (cu ajutorul ciclotronului, prin bombardarea americiului, respectiv a curiului, cu particule α) este omologul terbiului, numit după localitatea Ytterby din Suedia, unde au fost descoperite minereuri de lantanide.

Celelalte elemente transuranice au căpătat numele în onoarea unor mari oameni de știință: einsteiniu, după A. Einstein, fondatorul teoriei relativității; fermiu, după marele fizician și savant E. Fermi; mendeleeviu, după D. I. Mendeleev, creatorul sistemului periodic; nobeliu, după A. Nobel, ținînd seamă că în Institutul Nobel din Stockholm s-au efectuat încercările de obținere a elementului; lawrenciu, după E. G. Lawrence, inventatorul ciclotronului.

BIBLIOGRAFIE

- Atanasiu, I., Facsko, G.*, Electrochimie — principii teoretice. București, Editura tehnică, 1958.
- Becker, H.*, Einführung in die Elektronentheorie organisch—chemischer Reaktionen. Berlin, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1961.
- Beral, E., Zapan, M.*, Gazele nobile și-au pierdut noblețea. București, Editura științifică, 1966.
- Cotton, F. A., Wilkinson, G.*, Advanced Inorganic Chemistry. S.U.A., Interscience Publishers, 1964.
- Emeléus, H. J., Anderson, J. S.*, Modern Aspects of Inorganic Chemistry. Princeton, D. Van Nostrand Co. Inc., 1962.
- Erdey-Gruz, T., Schay, G.*, Chimie fizică teoretică (trad. din l. maghiară). Vol. I și II, București, Editura tehnică, 1957 — 1958.
- Findlay, A.*, Introduction to Physical Chemistry. Ed. 3 Londra, Longmans, Green and Co., 1959.
- Gallais, F.*, Chimie minérale théorique et expérimentale. Paris, Masson et Cie, 1957.
- Gallais, F.*, Chimie minérale théorique et expérimentale. Vol. I., Paris, Masson et Cie, 1963.
- Glasstone, S.*, Textbook of Physical Chemistry. Ed. 2, Londra, Macmillan & Co., 1955.
- Glasstone, S., Lewis, D.*, Elements of Physical Chemistry. Londra, Macmillan & Co., 1961.
- Gould, E. S.*, Inorganic Reactions and Structure. New York, Holt, Rinehart and Winston, 1959.
- Greco, I.*, Chimie anorganică. București, Editura, didactică și Pedagogică, 1964.
- Haissinsky, M.*, La chimie nucléaire et ses applications. Paris, Masson et Cie., 1957.
- Ianu, A., Cerbu, A., Dinescu, A., Barca, F.*, Calcule și probleme în practica chimică. București, Editura tehnică, 1964.
- Lindner, H.*, Grundriss der Atom-und Kernphysik. Ed. 5, Leipzig, VEB Fachbuchverlag, 1963.
- Ketelaar, J. A. A.*, Chemical Constitution. Princeton, Elsevier Publishing Co., 1960.
- Kireev, V. A.*, Chimie fizică (trad. din l. rusă). Ed. 2, București, Editura tehnică, 1962.
- Machu, W.*, Chemie und chemische Technologie. Wien, Springer Verlag, 1949.
- Mărculețiu, V. T., Popescu, F. L., Strugaru, I.*, Probleme de chimie pentru concursul de admitere în învățământul tehnic superior. București, Editura didactică și pedagogică, 1966.
- Moeller, Th.*, Inorganic Chemistry. New York — Londra, John Wiley & Sons, Inc., 1961.
- Moldovan, I., Popovici, N.*, Tehnologia îngrășămintelor minerale. Vol. I, București, Editura tehnică, 1962.
- Moldovan, I., Chivu, Gh.*, Tehnologia îngrășămintelor minerale. Vol. II, București, Editura tehnică, 1964.
- Näser, K. H.*, Physikalische Chemie, Ed. 8, Leipzig, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1966.
- Näser, K. H.*, Physikalisch—chemische Rechenaufgaben. Leipzig, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1965.
- Nenițescu, C. D.*, Chimie generală. Ed. 2, București, Editura tehnică, 1963.
- Nenițescu, C. D.*, Chimie organică. Vol. I, Ed. 6, București, Editura didactică și pedagogică, 1966.
- Pannetier, G.*, Chimie générale. Ed. 2, Paris, Masson & Cie., 1966.
- Partington, J. R.*, General and Inorganic Chemistry. Ed. 3, Londra, Macmillan and Co., 1961

- Pascal, P.*, Chimie générale. Paris, Masson & Cie., 1949.
- Pascal, P.*, Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson & Cie. 1956 — 1966.
- Pauling, L.*, General Chemistry, Ed. 2, San Francisco, W. H. Freeman and Co., 1956.
- Pauling, L.*, The Nature of the Chemical Bond. Ed. 3, New York—Londra, Cornell University Press, 1960.
- Ralea, R., Popa—Rang, A.*, Chimia și structura combinațiilor complexe, București, Editura didactică și pedagogică, 1965.
- Remy, H.*, Lehrbuch der anorganischen Chemie. Vol. I și II, ed. 11, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, Geest & Portig K. G., 1961.
- Remy, H.*, Grundriss der anorganischen Chemie, Ed. 9, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, Geest & Portig K. G., 1960.
- Ripan, R., Ceteanu, I.*, Chimia metalelor. Vol. I, București, Editura didactică și pedagogică, 1967.
- Ruțkov, A. P.*, Chimie coloidală (trad. din l. rusă). București, Editura tehnică, 1960.
- Sidgwick, N. V.* The chemical elements and their compounds. Vol. I și II, Oxford, At the Clarendon Press, 1962.
- Șceolkin, K. I.*, Fizica microcosmosului (trad. din l. rusă), București, Editura științifică, 1965.
- Toma, I., Constantinescu, A., Iovi, A.*, Tehnologia acidului azotic. București, Editura didactică și pedagogică, 1965.
- Wells, A. F.*, Structural Inorganic Chemistry. Oxford, At the Clarendon Press, 1962
- Winnacker, K., Küchler, L.*, Tehnologie chimică anorganică. Vol. I și II (trad. din l. germană) București, Editura tehnică, 1962.
- * * * Probleme actuale de chimie. București, Editura didactică și pedagogică, 1964.
- * * * Manualul inginerului chimist. Vol. I și II, București, Editura tehnică, 1951 și 1952.
- * * * Industria României 1944 — 1964. București, Editura Academiei R.S.R., 1964.
- * * * Revista de chimie 1960 — 1967.
- * * * International Encyclopedia of Chemical Science, Princeton, D. Van Norstrand Co., Inc., 1964.

INDEX ALFABETIC

A

Absorbție 315

Accelerator de particule 112 și u.

Acceptor 153

Acetat de ..., v. la cationul respectiv

Acetați 505

Acetilură 510

Acid 298

- acetic 505
- antimonice 423, 473
- arsenic 423, 470
- arsenios 469
- auric 725
- azothidric 428
- azotic 157, 423, 443, 445 și u.
- — fumans 447
- azotos 443 și u.
- boric 581 și u.
- bromhidric 374
- carbonic 505 și u.
- cianhidric 508
- clorhidric 146, 201, 365 și u.
- — fumans 368
- cloric 370, 371
- cloros 370
- de cameră 411
- — turn 411
- disilicic 519
- ditionic 407
- formic 505
- fosforic 423, 459, 460, 461 și u.
- — glacial 462
- fosforos 460, 461 și u.
- fluorhidric 359, 360, 606
- fluoroboric 578, 581
- hexacloroplatinic 704
- hexafluorosilicic 518, 529
- hexahidroxoantimonice 473
- hipoazotos 443
- hipocloros 370
- hipofosforic 460
- hipofosforos 460

Acid kriptic 351

- iodhidric 377
- Lewis 580, 645
- lui Caro, v. Acid peroxomonosulfuric
- malonic 497
- metafosforic 459, 460
- metafosforos 460
- metasilicic 519
- niobic 649, 652
- nitric, v. Acid azotic
- nitros, v. Acid azotos
- nitrozil-sulfuric, v. Sulfat acid de nitrozil
- nitroxilic 443
- ortoboric, v. Acid boric
- ortofosforic, v. Acid fosforic
- ortofosforos, v. Acid fosforos
- ortosilicic 519
- oxalic 505
- oxotricloroauric 725
- percloric 370
- peroxoazotic 443
- peroxodifosforic 460
- peroxodisulfuric 389
- peroxomonofosforic 392, 460
- peroxomonosulfuric 389
- perrenic 673
- pertehnețic 673
- pirofosforic 459, 460
- pirofosforos 460
- piro-sulfuric 406
- prusic, v. Acid cianhidric
- selenic 419
- selenios 418
- sulfhidric 399
- sulfuric 299, 407 și u.
- — fumans 409
- sulfuros 407
- tantalice 649, 652
- teluric 420
- teluros 420
- tetracloroauric 724, 726
- tetrafluoroboric 475
- tiosulfuric 407, 416

- Acid vanadic 649
 — wolframic 663
 Acizi 287 și u.
 — bibazici 301
 — , clasificare 288
 — , disociație 259
 — , formulă generală 289
 — fosforici 462
 — heteropolimolibdenici 662
 — heteropoliwolframici 664
 — , ionizare 291 și u.
 — izopolimolibdenici 662
 — monobazici 301
 — , obținere 292 și u.
 — polibazici 291
 — — , ionizare 291
 — poliprotici, v. Acizi polibazici
 — politionici 407
 — , radicali 288
 — slabi 308, 310
 — , structură 287
 — tari 307, 309
 — tribazici 301
 Actinide 138, 634, 751, 754 și u.
 — , contracție 753
 — , stări de oxidare 752
 Actiniu 638, 639 640,
 Activitatea ionilor 254, 261
 Acumulator de fero-nichel 700
 — — plumb 538
 Adenzi, v. Liganzi
 Adsorbant 315
 Adsorbat 315
 Adsorbția gazelor 315 și u.
 Adsorbție 317, 314 și u.
 — activată 199, 317 și u.
 — fizică 317
 — negativă 316
 — , tipuri de ~ 317
 — van der Waals, v. Adsorbție fizică
 Aer 424 și u.
 — lichid 425, 426
 — — , distilare fracționată 332
 Aerosol 321
 Afinitate pentru electron 144
 Agat 518
 Agent de oxidare 210
 — — reducere 210
 Agitație moleculară 32
 Alabastru 608
 Alamă 712
 Alaun 590
 — de crom 659
 — — fier 694
 Alauni 590
 Alb de zinc 733
 Alabastru de Berlin 693, 694
 — — Prusia, v. Alabastru de Berlin
 Alabastru lui Thénard 696
 — — Turnbull 695
 Albit 523
 Alcalii 294, 614
 Alcool metilic 502
 Alexandrit 596
 Aliaje 559 și u.
 — de antifricțiune 532
 — — cositor pentru lipit 532
 — — interstiție 565
 — — substituție 565
 — electron 599
 — eutectic 563
 — intermetalice 567
 — rapide 644
 — , structură 559
 — tipografice 471, 539
 Alitare 575, 586, 686
 Alotropie 183
 Alpaca 700
 Alumină, v. Aluminiu, oxid de ~
 Aluminat de..., v. la cationul respectiv
 Aluminați 588
 Aluminiu 575 și u. 583 și u.
 — , acetat de ~ 591
 — , aliaje de ~ 587 și u.
 — , clorură de ~ 590 și u.
 — , combinații de ~ 587 și u.
 — , fluorură de ~ 590
 — , hidroxid de ~ 584, 586, 588
 — , oxihidroxid de ~ 588
 — , oxid de ~ 583 și u., 587 și u.
 — , săruri de ~ 589 și u.
 — , sulfat de ~ 590
 — , sulfat dublu de potasiu și ~ 590
 — , silicați de ~ 591
 Alumino-silicați 522
 Aluminotermie, v. Procedee aluminotermice
 Amalgamare 723
 Americiu 114, 758, 755
 Amestec 17
 — azeotrop 368, 412
 — detonant 185, 203
 — eterogen 17
 — omogen 18
 — sulfo-nitric 449
 Amestecuri răcitoare 221
 Ametist 517, 587
 Amfiboli 521
 Amfolit 329
 Amide 434, 437
 Amino-derivați 437
 Ammine 434
 Amonal 436
 Amoniac 146, 299, 428 și u.
 — anhidru 453
 — , hidrat de ~ 433

- Amoniac, oxidare 445
 — , — catalitică 445
 — , sinteză 429
 — , soluție de ~ 429
 — , structura moleculei de ~ 432
 Amoniacăți 154, 433, 453
 Amoniu, azotat de ~ 436, 452
 — , azotit de ~ 426
 — , carbonat de ~ 436
 — , clorură de ~ 428, 435 și u.
 — , fosfați de ~ 466.
 — , hexacloroplatinat de ~ 704
 — , hexaclorostanat de ~ 535
 — , hidroxid de ~ 433
 — , ioni de ~ 153
 — , perclorat de ~ 372.
 — , săruri de ~ 434 și u.
 — , sulfat de ~ 437, 452
 — , sulfonitrat de ~ 436
 Analiză 19
 Anatas 644
 Anderson, C. D. 103
 Anglezit 536, 542
 Anhidridă 286
 — acidă, v. Oxid acid
 — arsenică, v. Arsen, pentoxid de
 — arsenioasă, v. Arsen, trioxid de
 — antimonică v. Antimoniu, pentoxid de
 — antimonioasă, v. Antimoniu, trioxid de
 — azotică, v. Azot, pentoxid de
 — azotoasă, v. Azot, trioxid de
 — bazică, v. Oxid bazic
 — borică, v. Bor, trioxid de
 — carbonică, v. Carbon, bioxid de
 — cromică, v. Crom, trioxid de
 — fosforică, v. Fosfor, pentoxid de
 — fosforoasă, v. Fosfor, trioxid de
 — permanganică, v. Mangan, heptoxid de
 — selenioasă, v. Seleniu, bioxid de
 — silică, v. Siliciu, bioxid de
 — sulfurică, v. Sulf, trioxid de
 — sulfuroasă, v. Sulf, bioxid de
 — telurioasă 419
 — wolframică 664
 Anhidrit 603, 608
 Anioni 265
 Anioniți 610
 Anizotropie 172
 Anod 265
 Anomalii în configurația atomilor 634 și u.
 Anortit 523
 Anticlor 417
 Antimaterie 106
 Antimoniu 421, 470 și u.
 — cenușiu 471
 — , combinații cu hidrogen 471
 — , — — oxigen 472 și u.
 — , — de ~ 471 și u.
 Antimoniu, exploziv 471
 — galben 471
 — metal 471
 — negru 471
 — , pentoxid de ~ 472 și u., 473
 — , trioxid de ~ 472 și u.
 Antimonați (III) 472
 Antimonil, săruri de ~ 473
 Antineutrino 106
 Antiparticule 105 și u.
 Antiproton 105
 Antracit 491
 Apatite 359, 453, 603
 Apă 149, 340 și u.
 — , autopurificare 311
 — , căldură latentă de vaporizare 345
 — , constantă dielectrică 345
 — , constante fizice, 344 și u.
 — de barită 611
 — — brom 372
 — — clor 363, 370
 — — cristalizare 347
 — — — cationică 348
 — — — ionică 348
 — de rețea 347
 — — hidrogen sulfurat 399
 — — var 605
 — , disociație electrolitică 257
 — , duritate 609
 — , — temporară 609
 — , — permanentă 609
 — , — totală 609
 — , electroliză 334, 332
 — grea, v. Deuteriu, oxid de
 — higroscopică 343
 — , molecula de ~ 178
 — oxigenată 389, 611, 621 și u.
 — — , derivați de ~ 392 și u.
 — potabilă 341
 — , produs ionic 257, 345
 — pură, compoziție 343 și u.
 — , purificare 341 și u.
 — regală 448
 — , structura moleculei de ~ , 346 și u.
 — tare 369
 — , tensiune superficială 313
 Ape amoniacale 431, 453, 494
 — de suprafață 310
 — dure 340
 — freatice 340
 — industriale 341 și u.
 — meteorice 340
 — minerale 340
 — moi 340
 — reziduale 341
 — subterane 340
 Aquamarin 596
 Aragonit 607

- Arderi vii, v. Combustii
 Argentan 700, 713
 Argilă 519; 522, 583
 — feruginoasă 522
 Argint 706, 707, 718 și u.
 — , afinare 719
 — , azotat de ~ 282, 722
 — , bromură de ~ 722
 — , cianură de ~ 722
 — , clorură de ~ 721
 — , clorură de diammino- ~ 722
 — , combinații de ~ 721 și u.
 — , cromat de ~ 661
 — , electrolitic 720
 — , iodură de ~ 722
 — , oglindă de ~ 723
 — , oxid de ~ 721.
 — , purificare 719
 — , rafinare electrolitică 720
 — , spongios 720
 — , viu, v. Mercur
 Argirodit 529
 Argon, v. și Gaze rare 137, 349 și u.
 Arkel, E. A. van 643, 650
 Arme nucleare 120 și u.
 Arrhenius, S. 194, 248
 — , teoria disociației electrolitice 248
 Arsen 421 și u., 466 și u.
 — cenușiu, v. Arsen metal
 — , combinații cu hidrogen 467 și u.
 — , combinații cu oxigen 468 și u.
 — , — de ~ 467 și u.
 — galben 467
 — metal 466 și u.
 — negru 467
 — , pentoxid de ~ 469
 — , trioxid de ~ 468
 Arsenăți 470
 Arseniți 470
 Arsenolit 466
 Arsină, v. Hidrogen arseniat
 Astatin 113
 Atmosferă ionică, v. Nor ionic
 Atom 29 și u.
 — , configurație electronică 87 și u., 136 și u.
 — de hidrogen, orbitali 85 și u.
 — , — — , rază 72
 Atom-gram 36
 Atom, înveliș de electroni 78 și u.
 — , stare excitată 72
 — , stare fundamentală 72
 — , structură 63 și u., 66 și u., 80 și u.
 Atomi marcați 115
 Aur 706, 723 și u.
 — , clorură de ~ , v. Acid tetraclo-auric
 — , combinații de ~ 725 și u.
 Aur , purificare 724
 — , sare de, v. Tetraaurat de sodiu
 — , triclorură de ~ 725
 Aurați 725
 Auripigment 466
 Aur (I), cianură de ~ 725
 — , clorură de ~ 725
 — (III), oxid de ~ 725
 Aurum mosaicum 535
 Austenită 677, 688
 Autoaprindere 385
 Aventurină 517
 Avogadro, A. 49
 — , legea lui 48 și u.
 — , numărul lui 50
 Azbest 597, 602
 Azide 428
 Azobacterii 451
 Azot 137, 145, 153 și u., 421, 424 și u., 426 și u.
 — activ 427
 — , bioxid de ~ 441 și u.
 — , combinații cu hidrogen 428 și u.
 — , — oxigen 438 și u.
 — , — de ~ 428 și u.
 — , importanță în natură 450
 — , monoxid de ~ 427, 438
 — , numere de oxidare 428, 448
 — , oxid de ~ 439 și u.
 — , oxoacizi 443 și u.
 — , pentoxid de ~ 443
 — , protoxid de ~ 438
 — , — — , structura moleculei de ~ 155, 427
 — , tetroxid de ~ 441 și u.
 — , trioxid de ~ 441 și u.
 Azotat de... , v. la cationul respectiv
 — , ion de 158
 — , structură 450
 Azoturi, v. Nitruri
 Azotați 443, 449
 Azotiți 443, 444
 Azurit 708, 717
- ## B
- Bacterii denitrifiante 451
 — nitrifiante 451
 — sulfuroase 393
 Badeleit 645
 Balast, v. Steril
 Balmer, J. J. 74
 — , seria lui 74
 Bandă de conductibilitate 544
 Baritină 392, 416, 611, 612
 Bariu 593, 611 și u.
 — , azotat de ~ 612
 — , carbonat de ~ 611, 613

- Bariu , clorură de ~ 611
 — , cromat de ~ 660
 — , hidroxid de ~ 611
 — , kriptat de ~ 351
 — , oxid de ~ 611
 — , peroxid de ~ 611
 — , sulfat de ~ 612
Bartlett, N. 351
 Bauxită 583
 Bayerit 589,
 Baze 293, și u., 298 și u.
 — , disociație electrolitică 259
 — , formulă generală 293
 — , nomenclatură 294
 — , obținere 297
 — , proprietăți 294
 — , reacție de ionizare 295
 — , slabe 307, 309, 310
 — , structură 293
 — , tari 307, 308,
Becker, H. 102
Becquerel, H. 66
Bémont, G. 90
 Bentonită 524
 Benzi de energie 524
 Beril 520, 595
 Beriliu 137, 150, 593, 594, 595 și u.
 — , hidroxid de ~ 596
 — , metasilicat de, v. Beril
 — , oxid de ~ 596
 — , săruri de ~ 597
 Berkeliu 114, 759
 Betatron 113
 Beton 528
 Bevatron 113
 Bicarbonați, v. Carbonați acizi
 Bicromați 660
 Biotit 523
 Bioxid de ..., v. la elementul respectiv
 Bismut 422, 473 și u.
 — , azotat de ~ 474
 — , combinații de ~ 474 și u.
 — , hidroxid de ~ 474
 — , săruri de ~ 474 și u.
 — , trioxid de ~ 474
 Bismutil, clorură de ~ 474
 — , săruri de ~ 474
 Bismutină 473
 Bisulfați, v. Sulfati acizi
 Bisulfizi, v. Sulfizi acizi
 Bisulfură de ..., v. la cationul respectiv
 Blendă 392, 402, 729, 734 și u., 736
 — Sidot 735
 Boemit 588, 588
Boer, S. H. de 643, 650
Bohr, N. 69, 71 și u., 77
Bohr , postulatele lui 71 și u.
 — , teoria lui, v. Teoria lui
 Bohr-Sommerfeld, v. Teoria lui
 Bombă atomică, v. Bombă de fisiune
 — calorimetrică 167
 — de hidrogen, v. Bombă termonucleară
 — — fisiune 120 și u.
 — termonucleară 121 și u.
 Bor 137, 150, 575 și u., 577 și u.
 — amorf 577
 — , carbură de ~ 578
 — , combinații cu halogeni 580 și u.
 — , — — hidrogen 579 și u.
 — , — — oxigen 581 și u.
 — , — de ~ 579 și u.
 — , nitrură de ~ 578
 — , tribromură de ~ 578
 — , tricolorură de ~ 578
 — , trifluorură de ~ 475
 — , trioxid de ~ 581
 Borani 579 și u.
 — , derivați 580
 Borați 577, 578, 582 și u.
 Borax 582 și u.
 Borazină 580
 Borosilicați 582
 Boruri 578
Bothe, W. 102
Boyle, R. 45
 Boyle-Mariotte, v. Legea lui
Brackett, F. S. 75
 — , seria lui 75
Bragg, W. H. și W. L. 175
 — , ecuația lui 175
Braun, F. 188
 Braunit 666
Broglie, L. de 81
 — , relația lui 81 și u.
 Brom 355, 372 și u.
 — carnalit 372
 Bromură de ..., v. la cationul respectiv
 Bromuri 374
Brönsted, J. N. 298
 — teoria lui, v. Teoria protolitică 299
 Bronz de beriliu 596
 — fosforos 712
 — silicios 713
 Bronzuri 532
 Brookit 644
Brown, R. 32

C

- Cadmiere 737
 Cadmiu 727, 736 și u.
 Cadmiu, clorură de ~ 738
 — , combinații de ~ 737 și u.
 — , hidroxid de ~ 737

- Cadmiu oxid de ~ 737
 — , sulfură de ~ 737
 Căinit 627, 629
 Calaică 692
 Calamină 729, 736
 Calcedonia 518
 Calcit 607
 Calciu 137, 142, 602 și u.
 — , azotat de ~ 606
 — , carbonat de ~ 605, 607 și u.
 — , — acid de ~ 607
 — , carbură de ~ 510
 — , cianamidă de ~ 452, 511
 — , clorură de ~ 606
 — , combinații cu oxigen 604 și u.
 — , — de ~ 604 și u.
 — , fluorură de ~ 606
 — , hidroxid de ~ 428 și u. 605,
 — , hidrură de ~ 605
 — , nitrură de ~ 603
 — , oxid de ~ 603, 604 și u.
 — , săruri de ~ 606 și u.
 — , sulfat de ~ 402, 608 și u.
 — , sulfură de ~ 142
 Calcopirită 392, 708
 Calcosină 708
 Calcule stoechiometrice 59 și u.
 Californiu 759
 Calomel, v. Mercur (I), clorură de 741
 Calorimetru 167
 Cameră cu bule 93
 — cu ceață 92
 Camere de plumb 410
 Caolin 523, 583
 Caolinit 523
 Caolinizare 523
 Capacitate calorică 162
 — — molară 162 și u.
 — — specifică 162
 Captură K 112
 Caracter acid 130
 — bazic 130
 — electrochimic 129 și u.
 Carat 724
 Carbid, v. Calciu, Carbură de
 Carboamoniacați 453
 Carbon 137, 143, 150, 487 și u.
 — , bioxid de ~ 477, 503
 — , combinații cu hidrogen 497
 — , — cu oxigen 497
 — , — cu sulf 507
 — , — de ~ 497 și u.
 — , negru 493, 495
 — , oxiclură de ~ 501
 — , oxid de ~ 497 și u.
 — , oxisulfură de ~ 501
 — , oxizi de ~ 497 și u.
 — , oxoacizi de ~ 505
 Carbon radioactiv ~ 490
 — , suboxid de ~ 497
 — , sulfură de ~ 507
 — , trioxid de ~ 497
 Carbonat, ion de ~ 158
 Carbonat de ..., v. la cationul respectiv
 Carbonatare 623
 Carbonatarea varului 605
 Carbonați 505, 506, 555
 — acizi 506
 Carbonili metalici 502
 Carborund, v. de Siliciu, Carbură
 Carburi 510
 — de ..., v. la elementul respectiv
 — covalente 511
 — interstițiale 512
 — ionice 510
 — saline, v. Carburi ionice
 Carnalit 361, 372, 597, 601, 631, 627, 629
 Carnotit 649, 756
 Caro, H. 392
 — , acidul lui, v. Acidul lui
 Căsiopieiu, v. Lutețiu
 Casiterit 530
 Catalaze 390
 Cataliză 196 și u.
 — de perete 199
 — eterogenă 199 și u.
 — negativă 200
 — omogenă 198
 — pozitivă 200
 — prin acizi și baze 299
 — prin contact, v. Cataliză eterogenă
 Catalizatori 196 și u.
 — micști 200
 Cationi 265
 Cationiți 610
 Catod 265
 Caupere 681
 Caustificarea sodei 623
 Căldură de adsorbție 316
 — — ardere 166 și u.
 — — combustie, v. Căldură de ardere
 — — condensare 168
 — — dizolvare 219
 — — formare 163
 — — hidratare 348
 — — neutralizare 307
 — — reacție 162 și u., 169 și u.
 — — latentă 167 și u.
 — — de sublimare 168
 — — — topire 168
 — — — transformare polimorfă 168 și u.
 — — — vaporizare 168
 — molară, v. Capacitatea calorică molară
 — specifică, Capacitate calorică specifică
 Cărmămidă 827
 — dinas 828

- Cărbune activ 496
 — — , adsorbție 317, 496
 — animal 495
 — brun 491
 — de lemn 494
 — — oase 495
 — — retortă 495
 — — pământ 490
 Celestină 610
 Celsius 523
 Celiu, v. Hafniu
 Celulă electrolitică 265
 — elementară 174
 — osmotică 243
 Cementare 686
 Cementită 512, 677, 688
 Centre active 199
 Cenuși de pirită 677
 Ceramică 526
 Cerit 748
 Ceriu, constante fizice, 744
 — , structură electronică 746
 Ceruză 733
 Ceruzit 535, 541
 Cesium 614, 631 și u.
 Chadwich, S. 102, 103, 134
 Charles, J. A. 46
 Chimie nucleară 101 și u.
 Chimiluminescență 455
 Chimisorbție, v. Adsorbție activată
 Cian, radical 508
 Cianamidă de calciu 511
 Cianoaurati (I) 725
 — (II) alcalini 723
 Cianurare 723
 Cianuri 509 și u.
 — complexe 509
 — covalente 509
 — de ..., v. la cationul respectiv
 — ionice 509
 Ciclotron 112 și u.
 Ciment 527 și u.
 — aluminos 528
 — de zgură 528
 — magnezian 600, 601
 — portland 527
 — , priză 528 și u.
 — roman 528
 — Sorel, v. Ciment magnezian
 Cinabru 738, 742
 Cînetică chimică 191 și u.
 Citrin 517
 Ciugaev, L. A. 486
 Ciurma staniului 531
 Clatrați 351
 Claude, G. 350, 382
 — procedeu lui, v. Procedeu lui
 Clève, P. Th. 125
 Cleveit 350
 Clincher 527
 Clivaj 172
 Clor 142, 145, 152, 354 și u.
 — activ 371
 — , bioxid de $\sim$ 370
 — , combinații cu
 — hidrogen 365 și u.
 — , — de $\sim$ 365
 — , heptoxid de $\sim$ 370
 — , monoxid de $\sim$ 370
 Cloramină 437
 Clorat de ..., v. la cationul respectiv
 Clorați 370, 371
 Cloriți 370
 Cloroaurati (I) 725
 Clorocuprați 716
 Clorostanați 535
 Clorură de ..., v. la cationul respectiv
 Cloruri 369
 Coagulare 327
 Cobalt 664, 695 și u.
 — , aliaje de $\sim$ 696
 — , combinații cu oxigen 696 și u.
 — , — de $\sim$ 696
 — , săruri de $\sim$ 696 și u.
 Cobalt (II), azotat de $\sim$ 647
 — , clorură de $\sim$ 647
 — , hidroxid de $\sim$ 696
 — , oxid de $\sim$ 696
 Cobalt (III), ammine de $\sim$ 476
 — , clorură de $\sim$ 477
 — , săruri de $\sim$ 647
 Cobaltină 466, 695
 Coborîrea molală a punctului de solidificare
 v. Constanta crioscopică
 Cocs 494
 — de gaz 495
 — metalurgic 495
 Cocsificare 494
 Coeficient de activitate 254 și u.
 — — — , variația cu concentrația 254
 — — adsorbție 232 și u.

- Coeficient de distribuție, v. Coeficient de repartiție
 — — repartiție 229
 — — solubilitate 231
 Coloizi 319 și u.
 — de protecție 328 și u.
 Columbit, v. Niobit
 Columbiu, v. Niobiu
 Combinații anorganice, clasificare 285 și u.
 — atomice, v. Combinații covalente chimice, v. Substanțe compuse
 — cianice 508
 — complexe 475 și u., 481 și u.
 — — , clasificare 481 și u.
 — — , izomerie 483 și u.
 — — , — de coordinare 485
 — — , — — hidratare 485
 — — , — — ionizare 485
 — — , — — liganzi 486
 — — , — — polimerizare 486
 — — , — geometrică 483
 — — , — optică 484
 — — , nomenclatură 480
 — — , stereochimie 481 și u.
 — covalente 146
 — electrovalente, v. Combinații ionice
 — heteropolare, v. Combinații electrovalente
 — homeopolare, v. Combinații covalente
 — ionice 142
 Combustibil nuclear 119
 Combustii 384 și u.
 Complecși covalenți 479
 Complecși ionici 480
 Complex substrat-catalizator, v. Compus intermediar
 Component 214
 Compoziție pentru lagăre 471, 532, 539
 — procentuală 41 și u.
 — — , stabilire 41
 Compus intermediar 197
 Concentrația ionilor de hidrogen 258
 — soluțiilor, mod de exprimare 221
 Condensare, metode chimice de ~ 322
 — , — fizice de ~ 322
 Condiția frecvenței lui Bohr 73
 Condiții normale 51
 Conductibilitate echivalentă 273
 — electrică la diluție infinită 273
 — limită 273
 — molară 274
 Conductibilitate specifică 271
 Conductibilitatea electrolitilor 264
 — — în soluție 271 și u.
 Conductivitate, v. Conductibilitate specifică
 — molară 273
 Conductor electrolitic 264 și u.
 — metalic 264
 Configurație electronică, v. Atom, configurație electronică
 Conjugare, v. Rezonanță
 Constantan 699, 713
 Constanta gazelor, 52 și u.
 — lui Boltzman 550
 — — Planck 70
 — — Rydberg 72
 Constantă crioscopică 240
 — de aciditate 291
 — — acțiune, v. Constanta lui Planck
 — — autoprotoliză 299
 — — bazicitate 295
 — — dezintegrare 94
 — — disociere 252 și u.
 — — echilibru 186, 261
 Constantă de ionizare, v. Constantă de aciditate
 — — rețea 174
 — — viteză a reacțiilor 185, 192
 — dielectrică 257
 — ebulioscopică 239
 — radioactivă, v. Constanta de dezintegrare
 — universală a gazelor, v. Constanta gazelor
 Constante fizice 16
 Conținut caloric, v. Entalpie
 Contor de scintilație 93
 — Geiger-Müller 93, 176, 353
 Contractia acținidelor 753
 — lantanidelor 747
 Conversie catalitică 429
 Convertizoare (fontă) 678, 682
 Corindon 583, 587
 Coroziune 569
 — chimică 569
 — electrochimică 569
 — , protecția împotriva 572
 Corp 16
 Cositor, v. Staniu
 — , aliaj pentru lipit 532, 539
 Cositorire 573
 Cosmotron 113

- Covalență 145 și u.
 — , teoria mecanică-cuantică 149 și u.
 Covolum 57
 Cracare 335
 Cremene, v. Silex
 Creșterea molală a punctului de fierbere, v.
 Constantă ebullioscopică
 Cretă 603, 607
 Criolit 359, 583, 590
 Crisoberil 588, 596
 Cristale 171
 — de stîncă, v. Cuarț
 Cristale, structură, v. Structura internă a
 cristalelor 174
 — mixte 183
 Cristalite 559
 Cristalizare din soluție 224, 227
 Cristaloizi 319
 Cristobalit 516
 Crocoiză 655
 Crom 653, 654 și u.
 — combinații cu oxigen 656 și u.
 — , — de 656 și u.
 — , ioni de ~ 656
 — , hidroxizi de ~ 657
 — , oxizi de ~ 656, 656 și u.
 Crom (II), combinații de ~ 658 și u.
 Crom (III), ammine de ~ 659
 — , clorură de ~ 658
 — , combinații de ~ 656 și u., 660 și u.
 — , oxid de ~ 656
 — , — — hidratat 657
 — , sulfat de ~ 659
 Crom (VI), oxid de ~ 657
 — , trioxid de ~ 657
 Cromare 655
 Cromat de ..., v. la cationul respectiv
 Cromăți 654, 660
 Cromil, clorură de ~ 657
 Cromit (minereu) 655
 Cuantă de energie 70
 Cuarț 516
 — fumuriu 517
 Cupra 434
 Cuprit 708, 713
 Cupru 706, 708 și u.
 — , acetilură de ~ 711
 — , aliaje de ~ 712
 — , azotat de ~ 447
 — , combinații cu oxigen 713 și u.
 — , — de ~ 713 și u.
 Cupru electrolitic 711
 — negru 709
 — , rafinare 710
 — , săruri de ~ 715
 — , sulfat de ~ 281
 Cupru (I), ammine de ~ 715
 — , amoniacați de ~ 715
 — , cianură de ~ 715
 — , săruri de ~ 715
 Cupru (II), acetat de ~ 718
 — , aceto-arsenit de ~ 718
 — , ammine de ~ 718
 — , amoniacați de ~ 718
 — , carbonați bazici de ~ 717
 — , cianură de ~ 717
 — , clorură de ~ 716
 — , complecși de ~ 718
 — , hidroxid de ~ 714
 — , oxid de ~ 713
 — , pentammină de ~ 717
 — , săruri de ~ 715 și u.
 — , sulfat de ~ 717
 Cuptor înalt, v. Furnal 678
 Curbă de răcire 560
 — — solubilitate 225
 — liquidus 564
 — solidus 564
 Curie, Marie și Pierre 90, 420, 760
 Curie, ci (unitate de radioactivitate) 91
 Curiu 114, 759, 755
- ## D
- Dallton, J. 26, 29, 55
 — , legea lui, v. Legea eui
 Daniel, element galvanic 276 și u.
 Debiere, A. 90
 Debye, P. J. 148
 Dedurizarea apei 342, 609
 Defect de masă 109
 Delicvență 348
 Denitrificare 451
 Densitate electronică 84, 85, 86
 Depolarizanti 283
 Descărcarea ionilor 279
 Desorbție 315
 Detergent 331
 Deuri 112
 Deuteriu 99, 339
 — , oxid de ~ 339 și u.

Deuteroni 339
 Dezemulsionare 331
 Dezintegrare radioactivă 66, 93 și u.
 Diagramă de echilibru 215
 — de faze, v. Diagramă de echilibru
 Dializă 323
 Dializor 323
 Diamagnetism 550
 Diamant 431 și u.
 Diaspor 588, 589
 Diboran 579
 Dician 508
 Difosfină 457
 Difuziune 30 și u., 242, 573
 Diluție 254
 Diluție infinită 220, 250
 Dioxidigen, v. Oxigen
 Dipolmoment, v. Moment electric
 Dipolifosfați 464
Dirac, P. 105
 Disilan 514
 Disilicați 519
 Disociație electrolitică 247 și u.
 — — a apei 257 și u.
 — — în trepte 292
 Disociere termică 248, 334
 Dispersare 321
 — electrică 322
 Dispersie, fază de 320
 — , mediu de 320
 — , sistem de 320
 Dispersiu, constante fizice 745
 — , structură electronică 747
 Distilare 342 și u.
 Distribuția electronilor în orbitalii atomici 136
 Ditionați 407
 Dizolvant 218
 Dizolvare 218 și u.
 Dizolvat 218
 Dolomit 489, 503, 597, 601, 603, 607
 Donor 153
 Duanți, v. Deuri
 Dublet (de electroni) 141
 Duraluminiu 587
 Duritatea apei, v. Apă, duritate

E

Echilibru chimic 159, 184, 185
 — — , factori care influențează 188
 — radioactiv 95 și u.

Echivalent chimic 26 și u., 39
 — de acid 223
 — — bază 223
 — — oxidare 213
 — — reducere 213
 — — sare 235
 — electrochimic 268 și u.
 Echivalent-gram 27
 Echivalentul mecanic al căldurii 160
 — unei substanțe compuse 27
 — unui element, v. Echivalent chimic
 Ecuația de absorbție a lui Gibbs 316
 — — stare a gazelor 54
 — fotoelectrică a lui Einstein 71
 — lui Arrhenius 196
 — — Bragg 175
 — — Planck 70
 — — van der Waals 57
 — — van't Hoff 244
 Ecuație chimică 42 și u.
 — — , stabilire 42 și u.
 — de oxido-reducere 211
 — — undă 81 și u.
 — lui Schrödinger, v. Ecuația de undă
 — termică de stare 44
 — termochimică 162
 Efect de condensare, v. Efect de îngrămădire
 — îngrămădire 110
 — fotoelectric 70, 418
 — Stark 78
 — Tyndall 324
 — Zeeman 78
 Eflorescență 348
Einstein, A. 24, 69, 70, 760
 — , relația lui 24, și u., 109
 Einsteiniu 115, 755, 759
 Eka-aluminiu 125
 Eka-bor 125, 638, 738
 Eka-cesiu 632
 Eka-siliciu 125
 Elasticitate 171
 Electrood normal de hidrogen 277
 — standard 277
 Electrodializă 323
 Electrodispersie, v. Dispersie electrică
 Electroforeză 325, 329
 Electrolit 247 și u.
 — slab 250 și u., 252, 262, 273
 — tare 250 și u., 253, 262, 273
 Electroliți, reacții în soluții 262
 Electroliză 265 și u.
 Electroliza electrolitilor în soluție 265
 — — topiți 266

- Electroliza, proces de oxidare și reducere 266
 — , procese secundare de $\sim$ 269
 Electron 63 și u.
 — , energie 72
 — , masă 65 și u., 103
 — , moment liniar 71
 — , moment unghiular 71
 — , pozitiv, v. Pozitron
 — , rază 65
 — , sarcină electrică 64 și u.
 Electron-volt 75
 Electroni delocalizați 157 și u.
 — necuplați 150
 — neparticipanți 153
 — s, p, d, f, g, h 85
 Electronegativitate 147, 296, 297
 Electroosmoză 328 și u., 342
 Electrovalență 141 și u.
 Element Daniel 278
 — galvanic 276
 — mixt 100
 — pur 100
 — radioactiv 66, 110
 — unitar, v. Element pur
 Elemente artificiale 113 și u.
 — chimice, răspindire în natură 20 și u.
 — de tranziție, 138, 633 și u., 638
 — — , caracteristici 635 și u.
 — — , structură electronică 663
 — rare 21
 — transamericene 759
 — — , constante fizice 755
 — transuranice 758 și u.
 — — , constante fizice 754
 — tranzitoriale, v. Elemente de tranziție
 Emailare 573
 Emailuri 526
 Emanație, v. Radon
 Emeri 587
 Emetic 472
 Emulgator 331
 Emulsii 330
 Energie atomică, utilizare 122 și u.
 — de activare 165
 — — conjugare 158
 — — ionizare 76, 143 și u.
 — — legătură 108 și u., 155 și u., 169
 — — rețea 145, 178
 — — solvatare 145
 — internă 160 și u.
 — intrinsecă, v. energie internă
 — nucleară 118
 — superficială 312
 — variații de $\sim$ 161
 Enstatit 521, 597
 Entalpie 161 și u., 163
 Erbiu 745
 Erbiu, constante fizice 745
 — , structură electronică 747
 Etilenă 155
 Eudiometru 344
 Europiu 745
 — , structură electronică 747
 Eutectic 561
 — , compoziție 561
 — , punct 563
 Explozie 204, 385
 — , limite de $\sim$ 204
- ### F
- Factor de frecvență 196
 Factorul lui van't Hoff 247
 Faianță 527
 Fajans, K. 97
 F, faraday, 267
 Faraday, M. 324, 569
 — , legile, v. Legile lui
 Fascicul Tyndall 324
 Fază 214
 — dispersă 320
 Fehling, H. von 714
 Feldspați 522, 583
 Fenomene 16
 — chimice 17
 — de suprafață 312 și u.
 — fizice 16 și u.
 Ferați (III) 691
 Ferit 677
 Fermi, E. 104, 111, 760
 f, fermi (unitate de lungime) 108
 Fermiu 115
 — , constante fizice 755
 Feroaliaje 682
 Ferobor 578
 Ferocrom 655, 682
 Feromagnetism 551 și u.
 Feromangan 667, 682
 Feromolibden 682
 Ferosiliciu 513, 682
 Ferotitan 643, 682
 Ferovanadiu 650, 682
 Ferowolfram 664, 682
 Ferozirconiu 645
 Fier 674, 676 și u.
 — , bisulfură de $\sim$ 691
 — , combinații cu oxigen 690
 — , — — sulf 691 și u.
 — , — de $\sim$ 690 și u.
 — , constante fizice 675
 — forjabil 679
 — , săruri de $\sim$ 692 și u.
 — , sulfat dublu de amoniu și $\sim$ 692
 Fier (II), carbonat de $\sim$ 692
 — , clorură de $\sim$ 692
 — , complecși de $\sim$ 693

- Fier, hidroxid de ~ 690
 — , oxid de ~ 690
 — , săruri de ~ și u. 692.
 — , sulfat de ~ 692
 Fier (II)-fier (III), oxid de ~ 692
 Fier (III), clorură de ~ 694
 — , complecși de ~ 694
 — , oxid hidratat de ~ 690
 — , rodanură de, v. Tiocinat de
 — , săruri de ~ 693
 — , sulfat de ~ 694
 — , tiocianat de ~ 694
 Fisiune nucleară 115 și u.
 Floare de sulf, v. Sulf, floare de
 Flotație 555
 — , reactivi de ~ 555
 Fluor 137, 354 și u. 359 și u.
 Fluorină 359, 603, 606
 Fluoroalumiinați 590
 Fluoroborati 578
 Fluorosilicați 529
 Fluoruri 361
 Fondanți 557, 678
 Fontă 678 și u.
 — , calități de ~ 682 și u.
 — , de afinare 682
 — , de turnătorie 682
 — , oglindă 667, 682
 — , spiegel, v. Fontă oglindă
 Formă *cis* 483
 — , cristalină 172
 — , *trans* 483
 Formați 505
 Formulă brută 38
 — , chimică 37 și u.
 — , — , stabilire 39 și u.
 — , de structură 38
 — , electronică 142
 — , empirică, v. Formulă brută
 — , moleculară, v. Formulă reală
 — , reală 38
 Forțe atomice 176
 — , de atracție van der Waals 525
 — , — coeziune 30
 Forțe de coeziune, în rețele cristaline 176 și u.
 — , electromotoare 274 și u.
 — , — de polarizare 283
 — , ionice 176
 — , nucleare 108
 — , van der Waals 177
 Fosfat tricalcic 464 și u.
 — , trisodic 463
 Fosfatare 463, 573
 Fosfați 463 și u.
 — , condensati 463
 Fosfină, v. Hidrogen fosforat
 Fosfiți 461
 Fosfoniu, bromură de ~ 457
 — , clorură de ~ 457
 — , iodură de ~ 457
 — , săruri de ~ 457
 Fosfor 151, 422 453 și u. 464
 — , alb 454 și u.
 — , combinații cu halogeni 458 și u.
 — , — — hidrogen 457 și u.
 — , — — oxigen 459 și u.
 — , — de ~ 457 și u.
 — , negru 456
 — , oxihalogenuri de ~ 458
 — , oxizi de ~ 459 și u.
 — , oxoacizi de ~ 460 și u.
 — , pentaclorură de ~ 458
 — , pentafluorură de ~ 458
 — , pentahalogenuri de ~ 458
 — , pentoxid de ~ 459
 — , roșu 456 și u.
 — , stacojiu 456
 — , tetroxid de ~ 459
 — , triclorură de ~ 458
 — , trihalogenuri de ~ 458
 — , trioxid de ~ 459
 — , violet 456
 Fosforescență 455
 Fosfore 93, 750
 Fosforite 453, 603
 Fosfuri 455
 Fosgen, v. Carbon, oxiclорură de
 Fotoconductoare 545
 Fotoelectroni 70
 Foton 70, 104
 Fracție de condensare, v. Fracție de îngre-
 mădire
 Fracție de îngreămdire 110
 — , molară 56
 Franciu 113, 614, 632
 — , constante fizice 615
Frank, J. 76
Frasch, H. 116
 — , procedeul, v. Procedeul lui
 Freoni 359
Freundlich, H. 316,
Frisch, O. R. 116
 Funcție de undă 83 și u.
 — , — orbitală, v. Orbital
 Funcție proprie, v. Funcție de undă
 Furnal 678 și u.
 — , electric 681
 Fuziune nucleară 120, 339

G

- Gadolin, J.* 760
 Gadoiinit 748
 Gadolinu 745
 — , structură electronică 747

Galben de cadmiu 738
 Galben de crom 661
 — — zinc 661
 Galenă 392, 535, 542
 Galiu 575 și u. 591 și u., 197
 Galvanizare 572
 Galvanoplastie 282
 Galvanostegie 282
 Garnierit 698
Gay-Lussac, J. L. 46
 — , legea lui, v. Legea
 Gaz de apă 334, 499
 — — generator 499
 — — iluminat 494
 — — sinteză 430
 — detonant 336
 — electronic 544
 — ideal 33
 — ilariant 439
 — mixt 500
 Gaze ideale, v. Gaze perfecte
 — — , ecuație de stare 51
 — inerte, v. Gaze rare
 — nitroase, absorbție 447
 — nobile, v. Gaze rare
 Gaze perfecte, 44 și u.
 — , amestecuri de ~ 55 și u.
 — — , constanta 52
 — — , ecuația de stare 51 și u.
 — rare 349 și u.
 — — , constante fizice 350
 — — , produse de adădire 351 și u.
 — — , răspindire în atmosferă 349
 — reale 57 și u.
 Gazogen, v. Generator de gaz
 Gel 330
 — de silice 519
 — elastic 330
 — neelastic 330
 Generator de gaz 499
 Geochimie 21
 Germanați 530
 Germani, v. Hidruri de germaniu
 Germanit 529, 591
 Germaniu 487, 529
 Germaniu, bioxid de ~ 530
 — , combinații de ~ 530
 — , constante fizice 488
 — , hidruri de ~ 530
 — , tetraclorură de ~ 530
 Gersdorffit 698
 Gheață uscată 505
 Ghips 392, 416, 603, 608
Gibbs, J. W. 214, 316
 — , regula fazelor 214
Glauber, J. R. 445, 627
 Glazuri 526
 Gluciniu, v. Beriliu

Goethit 691
Goldstein, E. 65
 Grad de disociere 250
 — — hidroliză 311
 — — libertate 214
 — — oxidare, v. Număr de oxidare
 Grafit 261, 1071, 492 și u.
 — de retortă 495
Graham, T. 976
 Gresie 527
 Grupa ceriului 749
 — peroxo 285, 392
 — ytriului 749
 Grupă 126 și u.
 — principală 128
 — secundară 128
Guldberg, C. M. 187

H

Hafniu 641 și u. 646 și u.
 — , caracteristici fizice 642
 Halogeni, compuși de ~ 358
 — , constante fizice 355
 — , grupă 354 și u.
 Halogenuri 358 și u.
 — complexe 358
 — covalente 358
 — ionice 358
 — saline, v. Halogenuri ionice
 Hausmanit 666
Heissenberg, N. 80, 108
 — , principiul nedeterminării 83
 Heliu, v. și Gaze rare 137, 349, 350, 353
 Hematit 676, 690
Henry, J. 231
 — , legea lui, v. Legea lui
Hertz, G. 76
Hess, G. H. 164
 — , legea lui, v. Legea lui
 Heteropoliacizi 654
 Heteropolimolibdați 663
 Hexacarbonili 655
 Hexacloroplatinați 704
 Hexaclorostanați 535
 Hexahidroxoplumbați 540
 Hexahidroxozincați 734
 Hexanitrocobaltați 698
 Hexarodanoferăți 694
 Hibridizare 150 și u., 352
 Hidracizi halogenați 357 și u.
 Hidrargilit 589
 Hidrargir, v. Mercur
 Hidratare 219
 Hidratarea ionilor 255
 Hidrați 154, 219, 347 și u.
 Hidrazină 428, 437
 Hidroborăți 580

Hidrocarburi 497
 Hidrofilie 314
 Hidrofobie 314
 Hidrogen 137 și u., 145 și u., 332 și u., 617
 Hidrogen antimoniât 471
 — arseniat 467 și u.
 — , atom-gram 267
 — atomic 338
 — bismutat 474
 — , combinații de ~ 340 și u.
 — , configurație electronică 332 și u.
 — , constante fizice 335
 — fosforat 457
 — greu, v. Deuteriu
 — , ioni, de ~ 177
 — , izotopi de ~ 99, 338 și u.
 — , legături de ~ 333
 — orto, v. Ortohidrogen
 — para, v. Parahidrogen
 — polisulfurat 397
 — , punți de, v. -Legături de ~ 333
 — , spectru de ~ 73 și u.
 — sulfurat 397 și u.
 — — , structura moleculei de ~ 398
 — seleniât 419
 — telurat 420
 — ușor, v. Protiu
 Hidrogenare 338
 Hidroliză 308
 — , constantă de ~ 310
 — , grad de ~ 311
 Hidronal 587, 599
 Hidroniu, ion de ~ 153, 300
 Hidroperoxid 392
 Hidroxilamină 437
 Hidroxizi 294
 — alcalini 334
 — amfoteri 295 și u.
 Hidroxi-săruri 301
 Hidroxoalumiinați 586
 Hidroxocuprați 715
 Hidroxoni, ion de ~ , v. Hidroniu, ion de
 Hidroxoplumbați (II) 540
 Hidroxostanați (IV) 532, 533
 Hidroxozincați 734
 Hidruri 423.
 — covalente 337
 — interstițiale 336
 — ionice 336
 — metalice 333
 — polimere 336
 — saline, v. Hidruri ionice
 — volatile 336
 Higroscopicitate 348
 Hinshelwood, C. N. 204
 Hiperoni 104, 105, 106

Hiperoxizi 617
 Hipoazotidă, v. Azot, bicxid de
 Hipoazotiți 443
 Hipocloriți 370, 371
 Hipofosfați 460
 Hipofosfiți 460
 Holmiu, constante fizice 745
 — , structură electronică 747
 Huilă, distilare uscată 494
 — grasă 491
 — slabă 491
 Hund, F. 136

I

Ilmenit 643
 Imide 434
 Impurități 16
 Indicatori 290, 294
 — acid-bază 259
 — radioactivi, v. Atomi marcați
 Indice de hidrogen, v. pH
 Indiu 575, 576, 591 și u.
 Inhibitori 200, 574
 Invar 687, 700
 Iod, 354 și u., 375 și u.
 Ioduri 378
 Ion azotat 158
 — azotit 444
 — carbonat 158
 — cianură 509
 — clorat 370
 — clorit 370
 — complex 475
 — diclorotetramminocobalt (III) 484
 — fosfat 461
 — fosfit 461
 — gram 251
 — hexaclorotitanat 645
 — hexamminocrom (III) 659
 — hexaquocrom (III) 659
 — hexanitrocobaltat 444
 — hidratat 255, 346
 — hidroniu 251, 256, 257, 259, 307
 — hidroxid 293
 — hidrură 332
 — hipoclorit 370
 — hipofosfit 461
 — în soluție 248 și u.
 — — , presiune osmotică 275
 — oxoni, v. Ion hidroniu
 — paramolibdat, 662
 — perclorat 370
 — permanganat 670
 — pervanadil 651
 — protactinil 756

Ion tetrahidroxoberilat 597
 — trihidroxoberilat 597
 — vanadat 651
 Ioni ai elementelor de tranziție 143
 — , culoare 636
 — , mobilitate 266, 272
 Ionizare, putere de $\sim$ 91
 Ipsos 608
 Iridiu 674, 675, 702 și u.
 Izobară 46
 Izobari 100 și u.
 Izocoră 47
 Izomerie *cis-trans* 483
 — de coordinare 485 și u.
 — — hidratare 485, 659
 — — ionizare 485
 — — liganzi 486
 — — polimerizare 486
 — geometrică 483 și u.
 — optică 484 516
 Izomorfism 182
 Izopolimolibdați 662
 Izopolimorfism 183
 Izotermă 45
 — de adsorbție 315
 — — — a lui Freundlich 316
 Izotopi 36, 98 și u.
 — radioactivi, aplicații 115
 Izotopie 171

Î

Îmbibare 330
 Încarbonizare 490
 Îngrășămintă 423, 452 și u., 464 și u.
 — complexe 465
 — compuse 465
 — cu azot 452 și u.
 — fosfor 465 și u.
 — — potasiu 629
 — — mixte 465
 Înveliș electronic, 78 și u., 134 și u.

J

Japs 518
 Joliot-Curie, Fr. și I. 110
 Joncțiune $p-n$ 546

K

Kerargirit 721
 Kernit 582
 Kieserit 597 602
 Kirchhoff, G. 69
 Kiselgur 512, 517
 Klaproth, M. H. 419
 Kossel, W. 141
 Kripton, v. și Gaze rare, 349 și u.
 — , tetraflorură de $\sim$ 351

L

Langmuir, I. 145
 Lantan 638, 639
 Lantanide 138, 633, 744 și u.
 — , halogenuri de $\sim$ 749
 — , hidroxizi de $\sim$ 749
 — , oxizi de $\sim$ 749
 — , structură electronică 746
 Lantanone, v. Lantanide
 Lanțuri de reacție staționare 204
 — — — nestaționare 204
 Laplace, P.S. de 164
 Lapte de var 605
 Lasser 750
 Lavoisier, A. L. 23, 164, 343
 Laue, M. von 175
 Lawrance, E. G. 760
 Lawrenceiu 760 115
 Leblanc, N. 626
 — procedeul lui, v. Procedeul lui
 Le Chatelier, H. 188
 — principiul lui 188
 Lecoq de Boisbaudran 125
 Ledeburită 677
 Legătură atomică, v. Legătură covalentă
 — coordinativă 153 și u.
 — covalentă 146 și u.
 — dublă 154 și u.
 — electrovalentă 142
 — heteropolară, v. Legătura electrovalentă
 — homeopolară, v. Legătură covalentă
 — ionică, v. Legătură electrovalentă
 — simplă 145
 — π (pi) 154
 — σ (sigma) 154
 — trielectronică 382, 396
 — triplă 154 și u.
 Legături chimice 141 și u.
 — de hidrogen 177 și u.
 — metalice 176
 — multiple 154 și u.
 Legea acțiunii maselor 187
 — aditivității efectelor termice, v. Legea lui Hess
 — compoziției constante, v. Legea proporțiilor definite
 — conservării masei 22 și u., 36
 — constanței compoziției 36
 — deplasării radioactive 97 și u.
 — diluției 253
 — lui Avogadro 48 și u.
 — — Boyle-Mariotte 45 și u., 51
 — — Dalton, v. Legea proporțiilor multiple
 — — Fajans și Soddy, v. Legea deplasării radioactive

- Legea lui Gay-Lussac 46 și u., 48, 51
 — — Guldberg și Waage, v. Legea acțiunii maselor
 — — Henry 231
 — — Hess 164, 165, și u.
 — — Kirchhoff 69
 — — Moseley 134
 — — Nernst 276
 — — Proust, L. J., v. Legea constantei compoziției
 Legea lui Raoult 235
 — — Richter, v. Legea proporțiilor reciproce
 — — periodicității 124
 — — proporțiilor constante, v. Legea proporțiilor definite
 — — definite, v. Legea constantei compoziției
 — — echivalente, v. Legea proporțiilor reciproce
 — — multiple 25 și u.
 — — reciproce 26
 — — repartiției 229 și u.
 — — volumelor constante 48
 Legile fundamentale ale chimiei 22 și u.
 — gazelor 44 și u.
 — lui Faraday 267
 — presiunii osmotice 243
 — termochimiei 163 și u.
 Lemn, distilare uscată 494
 Lepidolit 631
 Leptoni 106
 — , caracteristici 106
 Lewis, G. N. 141, 145, 300
 Lichide miscibile 228
 — nemiscibile 228
 — parțial miscibile 288
 Licoarea lui Fehling, v. Reactivul lui ~
 — — Schweitzer, v. Reactivul lui ~
 Liganzi 477
 — bidentați 485
 Lignit 491
 Limonit 676, 691
 Linde, K. 382
 — procedeul, v. Procedeul lui
 Liofil, v. Coloizi
 Liofob, v. Coloizi
 Litargă, 540
 Litiu, 137, 614, 617 și u.
 — , carbură de ~ 618
 — , hidrură de ~ 618
 — , nitrură de ~ 427, 618
 — , oxid de ~ 618
 — , săruri de ~ 618 și u.
 — , siliciură de ~ 618
 Litopon 735
 Lomonosov, M. V. 23
 Loschmidt, I. 50
 Loschmidt, constanta lui ~ 50
 Lowry, T. M. 477
 Luminări fumigene 436
 Lut, v. Argilă feruginoasă
 Lutetiu, constante fizice 745
 — , structură electronică 747
 Lyman, Th. 74
 — , seria lui ~ 74
- ## M
- Magnaliu 587, 599
 Magnesia usta, v. Magneziu, oxid de
 Magnetit 676, 691
 Magnezit, 489, 503, 597, 601
 Magneziu, 593 și u., 597, și u.
 — , aliaje de ~ 599
 — , amalgam de ~ 599
 — , carbonat de ~ 601
 Magneziu, carbonat hidratat de ~ 600
 — , clorură de ~ 598, 601 și u.
 — , combinații de ~ 599 și u.
 — , hidroxid de ~ 600
 — , iodură de metil- ~ 599
 — , nitrură de ~ 598
 — , oxiclорură de ~ 601
 — , oxid de ~ 598, 599 și u.
 — , săruri de ~ 600 și u.
 — , silicați de ~ 602
 — , sulfat de ~ 602
 Maillehort 713
 Majolica 527
 Malachit 708, 717
 Mangal, v. Cărbune de lemn
 Mangan 665 și u., 666
 — , bioxid de ~ 669
 — , bixod de hidratat de ~ 669
 — , combinații cu oxigen 668 și u.
 — , combinații de ~ 667 și u.
 — , heptoxid de ~ 670
 — , hidroxizi de ~ 668
 — , oxid de ~ și u. 668
 Mangan (III), carbonat de ~ 670
 — , clorură de ~ 670
 — , combinații de ~ 670 și u.
 — , hidroxid de ~ 668
 — , oxid de ~ 668
 — , sulfat de ~ 670
 Mangan (III), acetat de ~ 671
 — , combinații de ~ 670 și u.
 — , oxid de ~ 668
 — , — hidratat de ~ 669
 — , sescvioxid de ~ 668
 — , sulfat de ~ 671
 Mangan (VI), combinații de ~ 671
 Mangan (VII), combinații de ~ 671
 Manganat de ..., v. la cationul respectiv

- Manganati 671
 — alcalini 671
 Manganină 667, 699, 713
 Manganit 666
 Marcasită 691
 Mariotte, E. 45
 Marmură 489, 603, 607
 — zaharoidă 607
 Marnă 523, 607
 Martensită 677, 688
 Martin, v. procedeul Siemens-Martin
 Masa atomică, 35, 39 și u.
 — —, unitate de ~ 35
 — critică 120
 — electronului 65, 103
 — izotopică 98
 — moleculară, 35 și u., 236 și u., 240 și u., 244 și u.
 — — a gazelor, determinare 53 și u.
 — — —, — cu ajutorul densității 53 și u.
 — — —, — din volum molar 54
 — — —, — din ecuația de stare a gazelor 54 și u.
 — neutronului 103
 — protonului 102, 103
 Masicot 540
 Mată cuproasă 709
 Materie 15 și u.
 — , stări de agregare 33 și u.
 Mecanică, ondulatorie, principiu 81 și u.
 Mediu corosiv, condiționare 574
 — de dispersie 320
 — dispergent, v. Mediu de dispersie
 Meitner, L. 116
 Melaconit 714
 Membrană biologică 341
 Mendeleev, D. I. 124, 638, 760
 — , legea periodicității lui 124
 — , sistemul periodic al lui 124 și u.
 Mendeleviu 115
 Mercur 727 și u., 738 și u.
 — , azotat de ~ 742
 — , combinații cu oxigen 741 și u.
 — , combinații de ~ 740 și u.
 — , săruri de ~ 741 și u.
 Mercur (I), clorură de ~ 741
 — , săruri de ~ 741 și u.
 — , sulfat de ~ 742
 Mercur (II), azotat de ~ 743
 — , clorură de ~ 742
 — , oxid de ~ 741
 — , săruri de ~ 742
 — , sulfat de $\sim 739, 743$
 — , sulfură de ~ 742
 Metafosfați, 460, 463
 Metal, afinare 558
 | mixt 749
 — monel 700
 Metale 19, 302, 543 și u.
 — alcaline 614 și u.
 — alcalino-pămîntoase 593, 595 și u.
 — colorate, v. Metale neferoase
 — , conductibilitate electrică specifică, v. Conductivitate electrică
 — , conductivitate electrică 549
 — , — termică 550
 — de tranziție, stări de oxidare 636
 — feroase 548
 — feromagnetice 551
 — grele 548
 — neferoase 548
 — negre, v. Metale feroase
 — nobile, v. Metale prețioase
 — pământurilor rare, v. Lantanide
 — platinice 674 și u.
 — , presiune de dizolvare 275
 — prețioase 723
 — , procedee de obținere 557 și u.
 — , proprietăți 548 și u.
 — , rezistență electrică specifică, v. Metale, rezistivitate
 — , rezistivitate 550
 — , structură 180, 543 și u.
 — , supraconductibilitate 549
 — , teoria lui Pauling 547
 — , topire zonală 558
 — ușoare 548
 Metalizare 572
 Metaloizi, v. Nemetale
 Metalurgia fierului 678
 Metalurgie 555
 Metaniobat 652
 Metanură 510
 Metasilicați 518
 Metawolframați 663
 Metil-siliconi 515
 Metoda cristalului rotit 175
 — van Arkel și de Boer 643, 650
 Metode de condensare 322
 — — dispersare 321
 Mezoni 104 și u., 105, 106, 108
 Mică 523, 583
 Microscop electronic 324
 Millikan, R. A. 64
 Minerale 554 și u.
 Minereu 555
 — , concentrare 555
 Minereuri 555 și u.
 — , complexe 555
 — , polimetalice 555
 Miniu 540
 — de fier 691
 Mioni, v. Mezoni μ
 Miscibilitate 229
 Mispichel 466
 Mișcarea browniană 32 și u.

Moară coloidală 321
 Mobilitate electroforetică 325
 Mobilitatea ionilor 270
 Moderatori 118
 Modificație alotropică 183, 291
 Mofetă 503
 Mol, v. Moleculă-gram
 — de electroni 213
 Molalitate 222, 239
 Molaritate 222
 Moleculă 29 și u.
 — -gram 36
 — nepolară 147 și u.
 — polară 147 și u.
 Molecule activate, v. Molecule active
 — , active 194
 — , asociere de $\sim$ 360
 — de apă, asociere de $\sim$ 347
 — — —, structură 346
 — , izoelectronice, v. Molecule izostere
 — izostere 500
 — , viteză de mișcare 32 și u.
 Molibdați 654
 Molibden 653 și u., 661 și u.
 — , combinații de $\sim$ 662 și u.
 — , hexacarbonil de $\sim$ 661
 — , poliacizi 662
 — , trioxid de $\sim$ 662
 Molibdenit 661, 673
 Moment de neutralizare 307
 — electric 148 și u.
 Monazit 350, 748, 753
 Monoarsină, v. Arsină
 Monosilan 514
 Monosulfan 397
 Montmorillonit 524
 Morion 517
 Mortar 605
 Moseley, H. G. J. 133
 — legea lui, V. Legea lui
 Mulliken, S. R. 147
 Muscovit 523

N

Nagyagit 419
 Natriu, v. Sodiu
 Neelectrolit 247 și u.
 Nefelin 519
 Negru de fum 495
 Nemetale 19
 — , structură 179
 Neodim, constante fizice 744
 — , structură electronică 746
 Neon, v. și Gaze rare 137, 349 și u.
 Neptuniu 114, 758

Nernst, W. 230, 275
 Neutralizare, 290, 306
 — , moment de $\sim$ 307
 Neutrino 104
 Neutron 102 și u.
 — , masă 103
 Neutroni intermediari 117
 — întârziați 118
 — lenți 117
 — rapizi 117
 — termici 117
 Nichel, 674, 675, 698 și u.
 — , aliaje de $\sim$ 699,
 — , combinații de $\sim$ 700 și u.
 — , tetracarbonil de $\sim$ 502, 699, 701
 Nichel (II), clorură de $\sim$ 700
 — , complecși de $\sim$ 701
 — - crom 656
 — , hidroxid de $\sim$ 700
 — , oxid de $\sim$ 700
 — , sulfat de $\sim$ 701
 Nichelină (aliaj) 466, 699, 713
 Nichelină (mineral) 698
 Nicrom 656, 700
 Nilson, L. F. 125
 Niobit 651
 Niobiu 648 și u., 651 și u.
 — , caracteristici fizice 649
 — , pentoxid de $\sim$ 652
 Nisip, v. Cuarț
 Nitrați, v. Azotați
 Nitrificare 451
 Nitriți, v. Azotiți
 Nitrocalcar 436, 452
 Nitro-derivați 438, 449
 Nitrogen, v. Azot
 Nitrofos 466
 Nitroxilați 443
 Nitroză 410
 Nitrozil, clorură de $\sim$ 448, 440
 — , sulfat acid de $\sim$ 410, 440
 Nitrozo-derivați 438
 Nitrurare 686
 Nitruri 427, 434
 Nivel de energie 71
 Nobel, A. 760
 Nobeliu 115
 Noduri, v. Suprafețe nodule
 Nor de electricitate negativă 84
 — ionic 253, 272
 Nucleoni 106, 108
 Nucleu atomic, rază 67
 — — , sarcină 67
 — — , structură 90 și u., 107 și u.
 Nuclid 101
 Număr atomic 99, 133 și u.
 — cuantic de spin 78
 — — azimutal 85

Număr cuantic magnetic 85
 — — principal 71, 77, 85
 — — secundar 77
 — de coordinație 154, 481 și u. 477
 — — masă 98, 99
 — — ordine 124
 — — oxidare 205 și u.
 — efectiv de electroni 545
 Numere cuantice 77 și u.
 Numărul lui Avogadro 50

O

Ocru galben 676
 — roșu 676, 691
 Octet (de electroni) 141
 Olării 527
 Oleum 406
 Oligist 676
 Oligoclaz 618
 Olivină 597
 Onix 518
 Opal 518
 Orbital 85
 — atomic 88 și u.
 — molecular 149 și u.
 Orbitali 85, 86
 — hibridi 150 și u.
 — *s*, *p*, *d*, *f*, 85 și u.
 Orbită 71
 Ordin de legătură 547
 — — reacție 192
 Ortoclaz 522, 627
 Ortohidrogen 337
 Ortofosfați 460
 Ortofosfiți 460
 Ortosilicați 518, 520
 Osmiați 702
 Osmiu, 674, 702 și u.
 — , constante fizice 675
 Osmometru, v. Celulă osmotică
 Osmoză 241 și u.
 Oswald, W. 252
 — , legea diluției lui ~ 253
 Oțeluri 682 și u.
 — , calități de ~ 686
 Oțeluri - carbon 686
 — rapide 644, 687
 — speciale 686
 — , tratamente termice 685
 Oxalați 505
 Oxid de carbon, structura moleculei de ~ 500
 — de deuteriu, v. Apă grea
 Oxidant, v. Substanțe oxidante
 Oxidare 206 și u.
 — anodică 267
 — lentă 385
 Oxido-reducere, reacții de ~ 210

Oxigen, 137, 379 și u.
 — , combinații de ~ 388
 — , izotopi 99
 — , structura moleculei de ~ 382
 Oxizi 383, 388, 554
 — acizi 286
 — amfoteri 286
 — amfiprotici, v. Oxizi amfoteri
 — bazici 286
 — , clasificare 285 și u.
 — , formulă generală 285
 — hidratați 323
 — indiferenți 287
 — , nomenclatură 285
 — , reducere 556
 — , structură 285
 Oxoacizi 288 și u.
 — , nomenclatură 289 și u.
 — , proprietăți 290
 Ozon 386 și u.
 Ozonide 388
 Ozonizator 387

P

Paladiu 674, 675, 703 și u.
 Paladiu (II), clorură de ~ 703
 — , oxid de ~ 703
 Parahidrogen 337
 Paramagnetism 551
 Parawolframăți 664
 Parcurs 91
 Parkerizare, v. Fosfatare
 Parkes, A. 719
 Particulă α 91
 — — , masă 101
 — β 91
 — γ 91
 Particule coloidale, sarcină 325
 — elementare, caracteristici 106
 — stranii 106
 Paschen, Fr. 75
 — , seria lui 75
 Pasivitate, 414, 448, 569
 Pasivizatori 574
 Patronit 649
 Patlison, H. L. 719
 Pauli, W. 89, 136
 — , principiu de excludere 89
 Pauling, L. 147, 396, 440, 442, 479, 493, 547
 Pământ de infuzorii, v. Kiselgur
 Pământuri 593
 — rare 640, 744
 Pechblendă 613, 756
 Pelicule protectoare, v. Straturi protectoare
 Peptizare 321
 Peraizi, v. Peroxoacizi 392

- Perborax 391, 583
 Perclorați 370, 372
 Perhidrol, v. Apa oxigenată 389
 Perioadă 126 și u.
 — de înjumătățire, v. Timp de înjumătățire
 Periodicitatea proprietăților elementelor 129 și u.
 Perlită 677
 Permanganati 671
 Permutiți 524
 Perowskit 642
 Peroxidifosfați 460
 Peroxizi 388, 389, 392, 617
 Peroxoacizi 392
 Peroxoborati 583
 Peroxomonofosfați 460
 Perrenati 673
 Perrin, J. 63
 Pfund, A. H. 75
 — , seria lui 75
 pH 288 și u.
 Piatră acră, v. Alaun
 — de var 489, 503, 602, 607, 607
 — iadului, v. Azotat de argint
 — ponce 597, 602
 — vinată, v. Sulfat de cupru
 Piezoelectricitate 517
 Pilă de uraniu, v. Reactor nuclear
 — electrică 276
 — galvanică, v. Element galvanic 276
 — reversibilă 279
 Pioni, v. Mezonii π
 Pirargirit 718
 Pirită 392, 677, 691
 — , cenușă de $\sim$ 402
 Pirofosfați 460
 Piroluzit 666, 669
 Pirotină 691, 698
 Placare 573
 Planck, M. 70
 — constanta lui $\sim$ v. Constanta lui
 Plasmă 122
 Plasmoliză 245
 Plasticitate 171, 523
 Platină 674, 675, 703 și u.
 — , azbest de $\sim$ 706
 — , burete de $\sim$ 706
 — , clorură de, v. Acid hexacloroplatinic
 — , negru de $\sim$ 706
 Platinit 700
 Plumb 487 și u., 535 și u.
 — , aliaje de $\sim$ 539
 — , alchili de $\sim$ 539
 — antimonios 471, 539
 — , bioxid de $\sim$ 540
 — , combinații cu oxigen 540 și u.
 Plumb, combinații de $\sim$ 539
 — , cromat de $\sim$ 661
 — , hidrură de $\sim$ 539
 — moale 539
 — , oxid de $\sim$ 540
 — , — hidratat de $\sim$ 540
 — , rafinare electrolitică 537
 — , săruri de $\sim$ 541 și u.
 — tare 539
 — , tetraetil de $\sim$ 539, 620
 Plumb (II), acetat de $\sim$ 541
 — , acetați bazici de $\sim$ 541
 — , carbonat bazic de $\sim$ 541
 — , carbonați de $\sim$ 541
 — , oxid de $\sim$ 540
 — , sulfat de $\sim$ 542
 — , sulfură de $\sim$ 542
 — , tetroxoplumbat (IV) de $\sim$ 540
 Plumb (IV), bioxid de $\sim$ 540
 Plumbare 573
 Plumbați 538
 Plutoni 114, 754, 758
 Pobedit 664
 Polarizarea electrozilor 282
 Poliacizi 654
 Policromați 654
 Polifosfați 463
 — ciclici 464
 — liniari 464
 Polimolibdați 654, 663.
 Polimorfism 183
 Polisilicați 519
 Polisulfuri 401
 — , structura moleculei
 Politionați 407
 Poliwolframați 654
 Poloni 420 și u.
 Portocaliu de crom 661
 Porțelan 527
 Postulatele lui Bohr, v. Bohr, postulatele lui
 Potasă caustică, v. Hidroxid de potasiu
 Potasiu 137, 614 și u., 627 și u.
 — , azotat de $\sim$ 426, 452, 630 și u.
 — , clorat de $\sim$ 630 și u.
 — , carbonat de $\sim$ 631
 — , clorură de $\sim$ 629.
 — , combinații de $\sim$ 628 și u.
 — , dicianoargentat de $\sim$ 722
 — , fericianură de $\sim$ 510, 694
 — , ferocianură de $\sim$ 509, 693
 — , hexacianoferat (II), de, v. Potasiu, ferocianură de $\sim$
 — , — (III) de, v. Potasiu, fericianură de $\sim$
 — , hexacloropaladat de $\sim$ 704
 — , hexahidroxoantimonat de $\sim$ 473
 — , hexanitrocobaltat de $\sim$ 647
 — , hidroxid de $\sim$ 628
 — , permanganat de $\sim$ 672

- Potasiu, săruri de ~ 628 și u.
 — , sulfat de ~ 631
- Potențial critic 76
 — de depunere, v. Potențial de descărcare
 — — descărcare 279
 — — electrod 276, 277
 — — excitare 76, 76
 — — ionizare 76, și u., 131.
 — — oxidare 278 și u.
 — electrocinetic 326
 — normal 275
 — relativ 277
 — reversibil 280
 — standard 277, 278, 278
 — zeta, v. Potențial electrocinetic
- Pozitron 103 și u.
- Praseodim, constante fizice 744
 — , structură electronică 746
- Presiune de coeziune, v. Presiune internă
 — — saturatie, 234
 — — vapori 234 și u.
 — — — a lichidelor pure 233
 — — — soluțiilor 235
 — electrolitică de dizolvare 275
 — internă 57
 — osmotică 241 și u., 275
 — parțială 55
- Principiul de excludere 89, 136
 — echilibrului mobil 188
 — întâi al termodinamicii 159 și u.
 — lui Le. Chatelier 231, 429
 — nedeterminării 83 și u.
- Procedee aluminotermice 586, 587
 — electrochimice 558
 — electrometalurgice 558
 — electrotermice 558
 — hidrometalurgice 558
 — pirometalurgice 557, 709, 729
- Procedeul Bayer 584
 — Bessemer 682
 — calcaronilor 393
 — carbotermic 598
 — cianurării 719
 — Claude 350, 382
 — cu amoniac 625
 — — camere de plumb 410
 — — catod de mercur 622
 — — diafragmă 622
 — — oxizi de azot 410
 — cupelării 718
 — Deacon 363
 — electric 685
 — Frasch 394
 — Glauber 445
 — în strat fluidizat 402
 — L. D. 685
 — Leblanc 626
- Procedeul Linde 382
 — Parkes 719
 — Pattinson 719
 — prin contact 409 și u.
 — — prăjire și reacție 536
 — — — reducere 536
 — — precipitare 537
 — Siemens-Martin 683
 — silicotermic 598
 — Solvay, v. Procedeul cu amoniac
 — Thomas 684
 — Weldon 363
- Proces anodic 266, 280
 — catodic 266, 279
 — de electrod, exemple 280 și u.
- Procese primare 269
 — secundare 269
- Produs de reacție 18
 — solubilitate 260
 — ionic 257
- Produse ceramice 526
- Prometiu 113
 — , constante fizice 744
- Prometiu, structură electronică 746
- Promotori 200
- Protactiniu 755 și u., 754.
 — , pentoxid de ~ 756.
- Protecție catodică ~ 574
 — contra coroziunii, v. Coroziune
- Protiu 99, 338
- Proton 101 și u.
 — , masa 102, 103
- Proust, L. S. 25
 — , legea lui, v. Legea lui
- Psilomelan 666
- Punct Curie 688
 — de aprindere 384
 — eutectic, v. Eutectic
 — izoelectric 329
 — triplu 215
- Punți de hidrogen, v. Legături de hidrogen
 — — oxigen 514
- Purpura lui Cassius 534
- ## R
- Radiații α , β , γ , 91
 — infraroșii 68
 — radioactive, caracteristici 90 și u.
 — —, identificare 92 și u.
 — ultraviolete 68
- Radical 288
 — acid 302
 — amoniu 423
 — fosfoniu 423
- Radicali liberi 203, 385
- Radioactivitate 66 și u.
 — artificială 110 și u.

- Radioactivitate descoperire, 90 și u.
 — indusă, v. Radioactivitate artificială
 — naturală 90 și u.
 Radioelement 110
 Radioizotopi, v. Izotopi radioactivi
 Rădă 593, 594, 613 și u.
 Radon, v. și Gaze rare, 349 și u.
 — , fluorură de ~ 351
 Rafinare electrolitică 537, 585, 710, 720
 Raoult, F. M. 235
 — , legea, v. Legea lui
 Rază atomică 131
 — ionică 131
 Raze canal, v. Raze pozitive
 — catodice 63
 — pozitive 65 și u.
 — Roentgen, v. Raze X
 Raze X 65, 133, 175
 Reactanți 18
 Reactiv de flotatie 555
 — Fehling 714
 — Schweitzer 434, 715
 Reactor cu fuziune 122
 — nuclear 119 și u.
 Reacție chimică 18 și u.
 — de combinare 18
 — — descompunere 18
 — — disproporționare 211
 — — de dublu schimb 19
 — — inițiere 203,
 — — întrerupere 203
 — — neutralizare 263
 — — ordinul I 192
 — — — II 192
 — — — III 193
 — — oxido-reducere 210 și u.
 — — substituție 18
 — endotermă 162
 — exotermă 162
 — fotochimică 201
 — înălțuită 118, 201, 385
 — redox, v. Reacție de oxido-reducere
 Reacții cu neutroni 111 și u.
 — — particule α 110 și u.
 — de propagare 203
 — între electrozi și soluție 282
 — termionice 120
 Realgar 466
 Reducător, v. Substanțe reducătoare
 Reducere 206 și u.
 — catodică 267
 Regnault, A. V. 51
 Regula fazelor 214 și u.
 — lui Hund 89, 136, 634
 — octetului 146
 Relația lui de Broglie 81
 — — Einstein 24, 109, 160
 Reniu 665, 673 și u.
 Reniu, heptoxid de ~ 673
 Rețea cubică centrată intern 181
 — — cu fețe centrate 180
 — hexagonală compactă 180
 — stratificată 180
 Rețele atomice 176
 — cristaline 176
 — ionice 176, 677
 — spațiale 174
 Rezistență specifică 271
 Rezistivitate, v. Rezistență specifică
 Rezonanță 158 și u.
 Richter, S. B. 26
 Rind, v. șir 128
 Rodanură, v. Tiocianat
 Rodiu 674, 675, 702 și u.
 Rodocrozit 666
 Rodonit 666
 Roentgen, W. K. 65
 Roșu de China, v. Roșu de cinabru
 — — cinabru 742
 — — crom 661
 — — Venetia 691
 Rubidiu 614, 615, 631 și u.
 Rubin 587
 Rutenati 702
 Ruteniu 674, 675, 702 și u.
 Rutherford, E. 67 și u. 93, 101, 102, 110
 — , modelul atomic a lui ~ 68 și u.
 — , teoria lui ~ 67 și u.
 rd, rutherford (unitate de radioactivitate) 91
 Rutil 642, 644
 Rydberg, J. R. 72, 74
 — , constanta lui, v. Constanta lui
- S
- Safir 587
 Salifiere 330
 Salpetru de Chile, v. Azotat de sodiu
 Samariu 744 și u.
 — , caracteristici fizice 744.
 — , structură electronică 746
 Sare amară, v. Sulfat de magneziu
 — de aur, v. Tetracloroaurat de sodiu
 — — bucătărie, v. Clorură de sodiu
 — gemă 618, 623
 Sarea lui Glauber, v. Sulfat de sodiu
 — — Mohr, v. Sulfat dublu de fier și
 și amoniu
 — — Pink, v. Hexaclorostanat de amoniu
 Săruri 300 și u.
 — acide 301
 — bazice 301
 — biacide 301
 — bibazice 301

- Săruri binare 302
 — , clasificare 301
 — duble 301
 — , formulă generală 300
 — , metode de obținere 304 și u.
 — monoacide 301
 — monobazice 301
 — neutre 301
 — , nomenclatură 302
 — primare 301
 — , proprietăți 303 și u.
 — secundare, 301
 — , structură 300
 Saturnism 538
 Scandiu 138, 638 și u., 639
 Scară de mase atomice chimice 99
 — — — — fizice 99
 Scheelit 663
 Schimbători de ioni 343
Schmidt, G. S. 90
Schrödinger, E. 80, 82
 — , ecuația de undă 82
 Scintilator 93
 Scintilație 92
 Scinteiere, v. Scintilație
Segré E. 105
 Selenati 419
 Seleniu 379 și u., 380, 418 și u.
 — amorf 418
 — cenușiu 418
 — roșu 418
 — sticlos 418
 Seleniuri 419
Semenov, N. N. 204, 455
 Semiconductoare 545
 Seria actiniului 751
 — de activitate a metalelor, v. Seria ten-
 — siunilor electrochimice
 Seria lantanului 744
 — tensiunilor electrochimice 277 și u., 553
 și u.
 Serie liotropă 330
 Serii de dezintegrare 95 și u.
 — spectrale 74 și u.
 Serpentină 597
 Sfen 642
 Sfera de coordinație exterioară 476
 — — — interioară 476
 Sideroză 489, 676, 692
 Siderurgie 678
Sidgwich, N. V. 477
 Silani 514
 — , derivați 514
 Silenoli 514
 Silex 518
 Silicați, anioni ciclici 520
 — , — în lanțuri 520
 — , — — rețele tridimensionale 521
 Silicați, anioni în straturi 521
 — , — neciclici 520
 — , — simpli 520
 Silice, v. Siliciu, bioxid de
 — , gel de ~ 519
 Siliciere 573.
 Siliciu, 487 și u., 512 și u.
 — , bioxid de ~ 515 și u.
 — , carbură de ~ 511
 — , combinații cu halogeni 529 și u.
 — , — — hidrogen 514
 — , — — oxigen 515 și u.
 — , — de ~ 514 și u.
 Siliciu, monoxid de ~ 515
 — , tetraclorură de ~ 529
 — , tetrafluorură de ~ 361, 529
 Siliciuri 513
 Silicomangan 667
 Siliconi 515 și u.
 — , cauciuc de ~ 515
 — , rășini de ~ 515
 — , ulei de ~ 515
 Silită 512
 Silitră, v. Azotat de potasiu
 Siloxani 515
 Silumin 587
 Silvanit 723
 Silvină 361, 627, 629
 Silvinit 627
 Simboluri chimice 21
 Simetrie, centru de ~ 173
 — , plan de ~ 173
 — , axă de ~ 173
 Sincrofazon 113
 Sincrotron 113
 Sinteză 19
 Sistem acid-bază 298
 — bivariant 215
 — clinorombic, v. Sistem monoclinic
 — coloidal 319 și u.
 — cubic 172
 — de cristalizare 172 și u.
 — dispers 320
 — hexagonal 173
 — invariant 215
 — monoclinic 173
 — monovariant 215
 — ortorombic, v. Sistem rombic
 — pătratic, v. Sistem tetragonal
 — rombic 172
 — romboedric, v. Sistem trigonal
 — tetragonal 172
 — triclinic 173
 — trigonal 173
 Sistemul periodic al elementelor 124 și u
 Site moleculare 525
 Skleron 618

- Smaltină 466, 695
 Smaragd 596
 Smithsonian 729
 Sodă calcinată, v. Carbonat de sodiu
 — caustică 623
 — cristalizată, v. Carbonat de sodiu
 Soddy, F. 93, 97
 Sodiu, 137, 141, 614, și u., 618 și u.
 — , amidă de ~ 434, 437
 — , amidură de ~ 620
 — , azotat de ~ 426, 452, 625 și u.
 — , azotit de ~ 426, 444
 — , bicarbonat de, v. Sodiu, carbonat acid de ~
 — , carbonat de ~ 620, 625 și u.
 — , — acid de ~ 626
 — , clorat de ~ 621
 — , clorură de ~ 141, 281, 361, 623 și u.
 — , — — ~ , electroliză 334, 363
 — , combinații cu oxigen 620 și u.
 — , — de ~ 620 și u.
 — , ditiosulfato-argintat de ~ 722
 — , format de ~ 502
 — , hidroxid de ~ 619 și u., 621 și u.
 — , hidroferat (II) de ~ 690
 — , hipoclorit de ~ 621, 625
 — , perclorat de ~ 621
 — , peroxid de ~ 621
 — , săruri de ~ 623 și u.
 — , silicat de ~ 518, 525
 — , sulfat de — ~ 281, 627 și u.
 — , tetraborat de ~ v. Borax
 — , tetracloroaurat de ~ 726
 — , tetrahidroborat de ~ 580
 — , tiosulfat de 417 și u.
 — , tripolifosfat de ~ 464
 — , wolfram de ~ 663
 Sol 320 și u.
 — hidrofil 321
 — hidrofob 321 și u.
 — liofil 321 și u.
 — — , stabilitate 329
 — — , viscozitate 329 și u.
 — liofob 321, 325
 Solid ideal 33
 Solubilitate 224 și u., 262
 Solubilitatea substanțelor gazoase 230 și u.
 — — lichide 228 și u.
 — — solide 225 și u.
 Solubilizare 264
 Solut, v. Substanță dizolvată
 Soluție Fehling, v. Reactivul lui ~
 — hipertonică 245
 — hipotonică 245
 — ideală 236
 — izotonică 244
 — mamă 228
 — molară 222
 — normală 222
 — saturată 224
 — solidă 183, 565
 — suprasaturată 228
 Soluții 218 și u.
 — , concentrație 221 și u.
 — , coborîrea punctului de solidificare 240
 — , presiune de vapori 233 și u.
 — , ridicarea punctului de fierbere 238
 — , coloidale 321 și u.
 Solvatare 219
 Solvați 219
 Solvay, E. 625
 — , procedeul, v. Procedeul
 Solvent, v. Dizolvant
 Sommefeld, A. 77
 Sorbant 315
 Sorbat 315
 Sorbție 314, 315
 Spacu, Gh. 486
 Spat de Islanda 607
 Spectre 68 și u.
 — atomice 69
 — continue 68
 — de absorbție 69
 — — benzi 69
 — — emisie 68
 — — linii 69
 — — masă 100
 — — raze X 133 și u.
 — discontinue 68
 — moleculare 69
 Spectrograf de masă 99
 Spectrometru de ionizare 176
 Spectrul hidrogenului 73 și u.
 Spin 78
 Spinel 588, 597
 Spintariscop 92
 Spodumen 521, 618
 Spumă de mare, v. Piatră ponce
 Stanați 532
 Staniu 487 și u., 530 și u.
 — alb 531
 — , aliaje de ~ 532
 — biclorură de ~, v. Clorură de staniu (II)
 — , bioxid de ~ 533
 — , — hidratat de ~ 534
 — , bisulfură de ~, v. Sulfură de staniu (IV)
 — cenușiu 531
 — , combinații cu oxigenul 533 și u.
 — , — de ~ 533 și u.
 — , hidroxid de ~ 533
 — , oxid de ~ 533
 — , săruri de ~ 534

- Staniu, tetraclorură de ~. v. Staniu (IV),
 clorură de
 Staniu (II), clorură de ~ 534
 — , hidroxid de ~ 533
 — , oxid de ~ 533
 Staniu (IV), clorură de ~ 534
 — , hidroxostanați de ~ 532, 535
 — , oxid de ~ 533 și u.
 — , sulfură de ~ 535
 Stare coloidală 319
 — de oxidare, v. Număr de oxidare
 — electronică degenerată 89
 — — fundamentală 72
 — excitată 72
 — solidă 171 și u.
 — standard 163
 — staționară 71
 Steatit 602
 Stelit 696
 Stereochimie 481
 Steril 555
 Sterilizare 341
 Stibină (mineral) 470
 — , v. Hidrogen antimoniat
 Stibiu, v. Antimoniu
 Sticlă 525
 — de cuarț 517
 — solubilă, v. Silicat de sodiu
 Stingerea varului 605
 Stoechiometrie 59 și u.
 Stolzit 663
 Stoney, G. S. 63
 Strat dublu electric 326
 — electronic 79
 Straturi anorganice 573
 — metalice 572
 — organice 573
 — protectoare 572 și u.
 Stronțianit 610
 Stronțiu 593, 594, 610 și u.
 — , hidroxid de ~ 610
 — , oxid de ~ 610
 Structura atomului 80
 — combinațiilor complexe 476 și u.
 — compușilor binari
 — cubică centrată intern 543
 — — compactă 543
 — hexagonală 543
 — internă a cristalelor 174
 — învelișului electronic 134
 — limită 158 și u.
 — metalelor 180 și u.
 — nemetalelor 179 și u.
 — nucleului 90, 107
 — reticulară 174
 Sublimare 168
 Sublimat corosiv 742
 Subnitrat de bismut, v. Azotat bazic de bismut
 Subrăcire 345
 Substanțe 16 și u.
 — adsorbite, v. Adsorbat
 — amorfe 171
 — compuse 18, 19, 34 și u.
 — — , stabilirea compoziției procentu-
 ale 41
 — — , — formulei 40
 — cristaline 171
 — dizolvate 218
 — greu solubile 225
 — insolubile 225
 — oxidante 210
 — pure 16, 34 și u.
 — — , masă moleculară 35
 — — , purificare 16
 — radioactive, acțiune 91 și u.
 — reducătoare 210
 — simple 19, 20, 34 și u.
 — — , structură 179
 — solubile 225
 Substituție izotopică 339
 Substrat electronic 79
 Sulf 142, 152, 379 și u., 392 și u.
 — , bioxid de ~ 401
 — , — — , structura moleculei de ~ 403
 — coloidal 392
 — , combinații cu hidrogen 397 și u.
 — , — — oxigen 401 și u.
 — , — de ~ 397 și u.
 — , floare de ~ 394
 — , heptoxid de ~ 401
 — în bastoane 394
 — — suspensie 396
 — , lapte de ~ 396
 — monoclinic 395
 — , monoxid de ~ 401
 — , oxizi de ~ 401 și u.
 — , oxoacizi de ~ 407 și u.
 — plastic 395
 — , rafinare 394
 — rombic 398
 — , sescvioxid de ~ 401
 — , structura moleculei de ~ 395
 — , tetroxid de ~ 401
 — , trioxid de ~ 401, 405 și u.
 — , — — , structura moleculei de ~ 406
 Sulfani, v. Hidrogeni polisulfurați
 Sulfat de ..., v. la cationul respectiv
 Sulfați 407, 415
 — acizi 415
 Sulfit de ..., v. la cationul respectiv
 Sulfiți 407, 408
 — acizi 408
 Sulfuri 400 și u., 554
 — , reducere 557
 Superfosfat amonizat 466
 Superfosfați 465

Supraconductibilitate 549
 Suprafețe nodale 86
 Suprâncălzire 345
 Supravoltaj, v. Supratensiune
 Supratensiune 283
 — anodică 283
 — catodică 283
 Susceptibilitate magnetică 551 și u.
 Suspensie coloidală 327 și u.

S

Șamotă 527
 Șir 128
 Șmirghel 587
 Șoricioaică 468

T

Talc 597, 602
 Taliu 575, 591 și u.
 — , constante fizice 576
 Tamm, I. 108
 Tantal 648, 649 și u., 651 și u.
 — , pentoxid de ~ 652
 Tantalit 651
 Tăria ionilor 254
 Tehnețiu 113, 665, 673 și u.
 — , heptoxid de ~ 673
 Telur 379, 380, 419
 — amorf 419
 — , bioxid de ~ 420
 — , trioxid de ~ 420
 Telururi 420
 Temperatură critică de dizolvare 229
 Tensiune de descompunere 279
 — — vaporii, v. Presiune de saturație
 — interfacială 313
 — superficială 312 și u.
 — — a lichidelor pure 312 și u.
 — — a soluțiilor 313 și u.
 Teoria atomică 29 și u.
 — atracției interionice 253
 — câmpului cristalin electrostatic 480
 — cuantică 69 și u.
 — — de liganzi 480
 — disociației electrolitice 248
 — dublei sulfatări 539
 — electrochimică a coroziunii 569
 — electronică a valenței 141
 — hibridizării orbitalilor 479
 — lui Bohr 69 și u.
 — — Bohr-Sommerfeld 77
 — — Brönsted, v. Teoria protolitică
 — — Kossel, 381
 — — Plank, v. Teoria cuantică
 — — Rutherford 67
 — — Werner 476 și u.
 — orbitalilor moleculari 480
 — protolitică 299

Teoria stării metalice 544
 — stării solide 544
 — transferului de protoni 298 și u.
 Teracotă 527
 Terbiu, constante fizice 745
 — , structură electronică 747
 Termit 585
 Termochimie 162 și u.
 Termocromare 573
 Termodinamică chimică 159 și u.
 Termofosfați 465 și u.
 — alcalini 465
 — magnezieni 465
 Tetracloroferăți (II) 692
 Tetraclorozincați 735
 Tetrahidroxozincați 734
 Tetracromați 660
 Tetrametafosfați 464
 Tetroxizi de ..., v. la elementul respectiv
 Thomas, A. W., zgură, v. Zgură
 Thomson, J. J. 63, 64, 66
 — , ipoteza lui ~ 66 și u.
 Thorveitit 520, 639
 Timp de înjumătățire 94 și u.
 Tincal 482
 Tioacizi 380
 Tiocianați 694
 Tiosulfați 407, 417
 Titan 641 și u., 642 și u.
 — , bioxid de ~ 643
 — , boruri de ~ 643
 — , carbură de ~ 643
 — , combinații de ~ 644
 — , hidroxid de ~ 644
 — , nitrură de ~ 643
 — , oxid hidratat de ~ 643
 — , tetraclorură de ~ 645
 — , triclorură de ~ 643
 Titanați 644
 Tombac 713
 Topaz 587
 Topire alcalină 524
 — zonală 558
 Torianit 350, 753
 Toriu 753, 754
 — , bioxid de ~ 754
 — , combinații de ~ 754 și u.
 Toriu (IV), azotat de ~ 755
 — — , halogenuri de ~ 755
 — — , oxid de ~ 754
 — — , sulfat de ~ 755
 Transportul curentului electric prin soluții 264
 — — — și descărcarea ionilor 280
 Trasori 115
 Tremolit 521
 Triclorură de arsen 424
 Tricromați 660
 Tridimit 516

Trifilin 618
 Trihidroxozincați 734
 Trimetafosfați 464
 Trisilan 514
 Trioxid de . . . , v. la elementul respectiv
 Trioxigen, v. Ozon
 Tripoli 518
 Tripolifosfați 460, 464
 Trisilicați 519
 Tritiu 99, 338
 Tului, constante fizice 745
 — , structură electronică 747
 Tungsten, v. Wolfram
 Turbă 491
 Turgescență 245
 Turn Gay-Lussac 410
 — Glover 410
 Tyndall, J. 324
 — , efectul, v. Efectul lui

T

Țiglă 527
 Țipirig, v. Clorură de amoniu

U

Ultramarin 522
 Ultramicroscop 324
 Undă staționară 83
 Unitate de masă atomică, v. Masă atomică, unitate
 Uranați 758
 Uranil, acetat de ~ 758
 — , azotat de ~ 758
 — , săruri de ~ 758 și u.
 Uraniu 756 și u., 754
 — , bioxid de ~ 757
 Uraniu, combinații de ~ 757 și u.
 — , izotopi de ~ 99, 115 și u.
 — , octoxid de tri ~ 758
 — , oxizi de ~ și u. 757
 — , peroxid de ~ 758
 Uree 452

V

Val, v. Echivalent-gram
 Valentinit 470
 Valență 38 și u.
 — coordinativă, v. Număr de coordinație
 — negativă 143
 — pozitivă 143
 — , regula 39
 Valențe primare 746
 — principale, v. Valențe primare

Valențe secundare 476
 Valori proprii 83
 Vanadați 651
 Vanadinit 649
 Vanadiu 647 și u., 649 și u.
 — , bioxid de ~ 650
 — , carburi de ~ 650
 — , combinații de ~ 650 și u.
 — , monoxid de ~ 650
 — , nitrură de ~ 650
 — , oxizi de ~ 650 și u.
 — , pentoxid de ~ 650
 — , siliciuri de ~ 650
 — , trioxid de ~ 650
 Van der Waals, S. D. 57
 — — — , ecuația lui 57
 Van't Hoff, J. H. 244, 244
 Vaporii nitroși 448
 Vaporii nesaturanți 234
 — saturanți 234
 Var ars, v. Calciu, oxid de ~
 — nestins, v. Calciu, oxid de ~
 — stins, v. Calciu, hidroxid de ~
 Variabile de stare 44
 Verde de crom 657
 — — Paris, v. Cupru (II), aceto-arsenit de ~
 Verdele lui Rinmann 696
 Viață medie 94
 Viteza de migrare a ionilor 270 și u., 325
 — de reacție 185, 191 și u.
 — — — specifică, v. Constantă de viteză
 Voltmetru 343
 Volum atomic 130
 — molar 50 și u., 54
 — molecular, v. Volum molar

W

Waage, P. 187
 Werner, A. 476
 Widia 664, 696
 Wilemit 729
 Wilson, C. T. R. 92
 — , camera cu ceață 92
 Winkler, C. 125
 Witerit 611, 613
 Wolfram 653 și u., 663, și u.
 — , carburi de ~ 664
 — , combinații de ~ 664 și u.
 — , trioxid de ~ 664
 Wolfram (VI), oxid de ~ 664
 Wolframați 654, 664
 Wolframit 663
 Wolastonit 520
 Wulfenit 661
 Wurtzit 736

X

- Xenon, v. și Gaze rare 138, 349 și u.
— , biflorură de ~ 351, 537, 538, 539
— , hexaflorură de ~ 351, 352
— , hexafluoroplatinat de ~ 351
— , octafluorură de ~ 351
— , oxifluoruri de ~ 351
— , oxizi de ~ 351
— , tetrafluorură de ~ 351
Xerogel 519

Y

- Yterbit, v. Gadolinit
Yterbit 745 și u.
— , structură electronică 748
Ytriu 638 și u., 639
Yukawa, H. 104, 108

Z

- Zaharați 605
Zăpadă carbonică 503, 505
Zeamă bordeleză 717
Zeoliți 522, 524

Zgură 678

- Thomas 465, 684
Zinc 727, 728, 729 și u.
— , carbonat de ~ 736
— , — bazic de ~ 736
— , clorură de ~ 735 și u.
— , combinații cu oxigen 733
— , — de ~ 733
— , hidroxid de ~ 733
— , oxid de ~ 733
— , săruri de ~ 734 și u.
— , sulfat de ~ 735
— , sulfură de ~ 734 și u.

Zincare 735

Zincați 734

Zincit 733

Zirconați 646

Zirconil, săruri de ~ 646

Zirconiu 636, 645 și u.

- , azotat de ~ 642
— , bioxid de ~ 646
— , — hidratat ~ 646
— , carbură de ~ 645
— , combinații de ~ 646
— , constante fizice 642
— , nitrură de ~ 645
— , siliciură de ~ 645

Redactor responsabil: JEAN BRĂDESCU
Tehnoredactor: THEODOR IVAN
Coperta: ȘTEFAN PĂRĂU

*Dat la cules 18.07 1967 Bun de tipar 25.03 1968 Apărut 1968
Tiraj 9000+125 Legate Hîrtie pentru tipar înalt tip B de
63 g/m², 700×1000/16 Coli editoriale 54,71 Coli de tipar 49,50.
A 12138/1967 C.Z. pentru bibliotecile mari 546 C.Z. pentru biblio-
tecile mici 546*

*Întreprinderea poligrafică „Informația” București, str. Brezoianu
nr. 23-25 Republica Socialistă România. C-da 296*

CONFIGURAȚIA ELECTRONICĂ A ATOMILOR ELEMENTELOR

Simbol	Z	Numărul și distribuția electronilor																		
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s
H	1	1																		
He	2	2																		
Li	3	2	1																	
Be	4	2	2																	
B	5	2	2	1																
C	6	2	2	2																
N	7	2	2	3																
O	8	2	2	4																
F	9	2	2	5																
Ne	10	2	2	6																
Na	11	2	2	6	1															
Mg	12	2	2	6	2															
Al	13	2	2	6	2	1														
Si	14	2	2	6	2	2														
P	15	2	2	6	2	3														
S	16	2	2	6	2	4														
Cl	17	2	2	6	2	5														
Ar	18	2	2	6	2	6														
K	19	2	2	6	2	6		1												
Ca	20	2	2	6	2	6		2												
Sc	21	2	2	6	2	6	1	2												
Ti	22	2	2	6	2	6	2	2												
V	23	2	2	6	2	6	3	2												
Cr	24	2	2	6	2	6	5	1												
Mn	25	2	2	6	2	6	5	2												
Fe	26	2	2	6	2	6	6	2												
Co	27	2	2	6	2	6	7	2												
Ni	28	2	2	6	2	6	8	2												
Cu	29	2	2	6	2	6	10	1												
Zn	30	2	2	6	2	6	10	2												
Ga	31	2	2	6	2	6	10	2	1											
Ge	32	2	2	6	2	6	10	2	2											
As	33	2	2	6	2	6	10	2	3											
Se	34	2	2	6	2	6	10	2	4											
Br	35	2	2	6	2	6	10	2	5											
Kr	36	2	2	6	2	6	10	2	6											
Rb	37	2	2	6	2	6	10	2	6			1								
Sr	38	2	2	6	2	6	10	2	6			2								
Y	39	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2								
Zr	40	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2								
Nb	41	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1								
Mo	42	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1								
Tc	43	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1								
Ru	44	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1								
Rh	45	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1								
Pd	46	2	2	6	2	6	10	2	6	10										
Ag	47	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1								
Cd	48	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2								
In	49	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1							
Sn	50	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2							
Sb	51	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3							
Te	52	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4							

(continuare)

Simbol	Z	Numărul și distribuția electronilor																		
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s
J	53	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5							
Xe	54	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6							
Cs	55	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1				
Ba	56	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2				
La	57	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2				
Ce	58	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2				
Pr	59	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2				
Nd	60	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2				
Pm	61	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2				
Sm	62	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2				
Eu	63	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2				
Gd	64	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2				
Tb	65	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2				
Dy	66	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2				
Ho	67	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2				
Er	68	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2				
Tm	69	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2				
Yb	70	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2				
Lu	71	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2				
Hf	72	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2				
Ta	73	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2				
W	74	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2				
Re	75	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2				
Os	76	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2				
Ir	77	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9						
Pt	78	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1				
Au	79	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1				
Hg	80	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2				
Tl	81	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1			
Pb	82	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2			
Bi	83	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3			
Po	84	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4			
At	85	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5			
Rn	86	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			
Fr	87	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			1
Ra	88	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			2
Ac	89	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1		2
Th	90	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2		2
Pa	91	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1		2
U	92	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1		2
Np	93	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5	2	6			2
Pu	94	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6			2
Am	95	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6			2
Cm	96	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1		2
Bk	97	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1		2
Cf	98	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6			2
Es	99	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6			2
Fm	100	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6			2
Md	101	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6			2
No	102	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6			2
Lw	103	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1		2

(După A. Cotton și G. Wilkinson)

La

Legendă

Element	→	^{26}Fe		} Distribuția electronilor pe straturi
Număr de ordine	→	PIER	2	
			14	
Masa atomică	→	55,84	8	
			2	

Lantanide 4f	* P O N M L K	⁵⁸ Ce CERIU 140,12	⁵⁹ Pr PRASEODIM 140,90	⁶⁰ Nd NEODIM 144,24	⁶¹ Pm PROMETIU [147]	⁶² Sm SAMARIU 150,35	⁶³ Eu EUROPIU 151,96	⁶⁴ Gd GADOLINIUM 157,25
Actinide 5f	* Q P O N M L K	⁹⁰ Th TORIU 232,03	⁹¹ Pa PROTACTINIUM [231]	⁹² U URANIUM [238,03]	⁹³ Np NEPTUNIUM [237]	⁹⁴ Pu PLUTONIUM [242]	⁹⁵ Am AMERICIUM [243]	⁹⁶ Cm CURIUM [247]

Simbolurile scrise cu caracter diferit reprezintă elemente obținute numai pe cale artificială.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

⁶⁶ Dy	2	⁶⁷ Ho	2	⁶⁸ Er	2	⁶⁹ Tm	2	⁷⁰ Yb	2	⁷¹ Lu	2
DISPROSIUM	8	HOLMIUM	8	ERBIDIUM	8	TULIUM	8	YTERBIUM	8	LUTETIUM	8
{162,50}	18	{164,93}	18	{167,26}	18	{163,93}	18	{173,04}	18	{174,97}	18
	8		8		8		8		8		8
	2		2		2		2		2		2
⁹⁸ Cf	2	⁹⁹ Es	2	¹⁰⁰ Fm	2	¹⁰¹ Md	2	¹⁰² No	2	¹⁰³ Lr	2
CALIFORNIUM	8	EINSTEINIUM	8	FERMIUM	8	MENDELEEVIIUM	8	NOBELIUM	8	LAWRENTIUM	8
{251}	18	{254}	18	{253}	18	{256}	18	{254}	18	{257}	18
	8		8		8		8		8		8
	2		2		2		2		2		2

Lei 33

EDITORA TECNICA